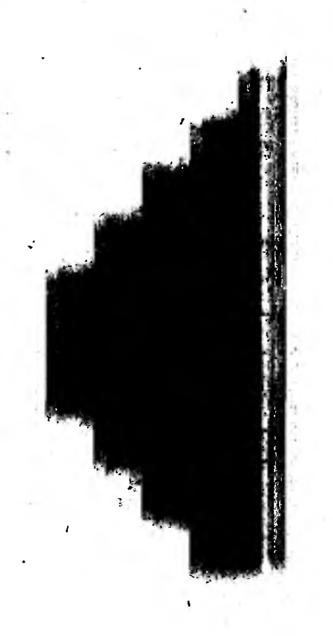


П. Г. КОНОВАЛОВ, В. В. ЖЕБРОВСКИЙ,
В. В. ШНЕЙДЕРОВА



ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ХИМИИ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ И ПО ТЕХНОЛОГИИ ЛАКОВ И КРАСОК

РОСВУЗИЗДАТ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Высокие темпы развития отечественной промышленности, намеченные историческими решениями XXII съезда КПСС, предусматривают бурный рост промышленности синтетических полимерных материалов. В докладе о Программе Коммунистической партии Советского Союза товарищ Н. С. Хрущев отметил, что производство синтетических смол и пластических масс к 1980 г. будет увеличено в 57—63 раза по сравнению с производством этих материалов в 1960 г.

Хотя после съезда прошло мало времени, но уже сейчас, как указал Н. С. Хрущев в своем докладе на ноябрьском (1962 г.) Пленуме ЦК КПСС, эта цифра занижена и не соответствует темпам роста исследований в химии полимеров и масштабом применения их в народном хозяйстве.

Ноябрьский Пленум ЦК КПСС отметил, что Советский Союз обладает неограниченными сырьевыми возможностями для производства синтетических материалов, имеется большое количество законченных разработкой новых технологических процессов, обеспечивающих получение материалов более дешевых, более стойких и более доступных. Эти материалы — полиэтилен, стеклопласты, синтетические смолы (феноло-формальдегидные, эпоксидные и др.) — находят широкое применение и в промышленности, и в строительстве, и в производстве изделий бытового назначения.

В настоящее время технология синтетических полимеров для производства пластических масс настолько приблизилась к технологии пленкообразующих веществ, что трудно раздельно классифицировать синтетические полимеры (смолы) для лакокрасочных покрытий и для пластмасс.

Современные достижения химии и технологии высокополимеров дают возможность перевести производство лаков и красок на новую сырьевую базу — синтетические материалы.

Внедрение полимерных материалов в лакокрасочную технологию оказывает серьезное влияние и на совершенствование технологических процессов изготовления и применения лаков и красок. Известно, например, что изготовление и применение лаков и красок связано с расходованием значительных количеств растворителей, дорогостоящих, токсичных и огнеопасных.

Внедрение методов полимерной химии в лакокрасочную технологию привело к разработке новых видов покрытий без применения органических растворителей (водоразбавляемые эмульсионные и латексные краски, покрытия из непредельных полиэфирных смол, мономеров, покрытия из расплава смол и т. д.).

Полимерными материалами интересуются работники самых различных отраслей народного хозяйства, многие из которых обучаются в заочных

вузах по химико-технологическим специальностям, связанным с производством и применением полимеров. В связи с этим возникла потребность в практическом руководстве лабораторными работами по исследованию и испытанию полимерных материалов лакокрасочного назначения. Таким образом, данный лабораторный практикум предназначен прежде всего для студентов химико-технологических факультетов заочных вузов и рекомендован для издания Министерством высшего и среднего специального образования РСФСР. Практикум может быть полезен и инженерно-техническим работникам цеховых и заводских лабораторий, занятых анализом лакокрасочных материалов при их изготовлении и применении.

«Руководство к практическим занятиям по технологии пленкообразующих веществ», написанное В. С. Киселевым и изданное Госхимиздатом в 1948 г., несмотря на его большую ценность, в настоящее время не отражает современное состояние химии и технологии пленкообразующих, особенно по разделу синтеза высокомолекулярных соединений лакокрасочного назначения. Последние нашли широкое применение в лакокрасочной промышленности только за последние годы.

В практикуме авторы приводят новые данные в области химии полимерных материалов. Глава I знакомит с физико-химическими и химическими методами анализа сырья и полуфабрикатов. В главе II рассматриваемое сырье (мономеры) характеризуется по способам получения и по основным реакциям качественного и количественного анализа. Здесь же приведены методы анализа синтетических смол по важнейшим показателям.

В главе III приводятся методы синтеза высокомолекулярных соединений конденсационного и полимеризационного типов, используемых в качестве пленкообразователей при изготовлении продукции лакокрасочного назначения. В главе IV описываются основные способы изготовления лаков и эмалей различного назначения. Каждая глава снабжена краткими методическими указаниями, облегчающими выбор наиболее рационального типа работы с учетом практического опыта студента и характера работы, выполняемой им на предприятии.

Авторы глубоко благодарны М. Ф. Сорокину, К. А. Лялюшко, С. В. Якубович и З. А. Роговину за ценные советы и замечания, сделанные ими при рецензировании рукописи.

Авторы будут весьма признательны за критические замечания и указание недостатков, обнаруженных в книге.

П. Г. Коновалов
В. В. Жебровский
В. В. Шнейдерова

ГЛАВА I

МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ ИСХОДНОГО СЫРЬЯ (МОНОМЕРОВ), ПОЛУПРОДУКТОВ И ГОТОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Сырьем для пленкообразующих являются главным образом органические вещества, в том числе продукты природного происхождения и синтетические.

Растительные масла, природные смолы, эфиры целлюлозы, асфальты, пеки, гудроны используются как в виде растворов в различных органических растворителях, так и для модификации при синтезе искусственных смол. Для синтеза искусственных смол применяются многоатомные спирты, многоосновные и жирные кислоты, фенолы, альдегиды, кетоны, эфиры, углеводороды, их галоидные производные, азотсодержащие производные и т. д.

При лабораторном изучении синтеза и получении пленкообразующих веществ необходимо прежде всего ознакомиться с основными видами сырья, их свойствами, методами получения, а также с методами анализа основных констант, характеризующих свойства продуктов и их качество.

Методы анализа сырья можно разделить на две основные группы: А. Физико-химические методы анализа и Б. Химические методы анализа.

А. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

1. Определение внешнего вида продукта

Внешний вид продукта дает визуальную характеристику его качества. При этом отмечают: а) состояние продукта — может быть твердый, мягкий или жидкий; б) цвет — может колебаться в пределах от бесцветного до черного; в) излом твердого продукта — может быть блестящий, матовый, раковистый и т. д.; г) запах масла или жира — определяют растиранием тонкого слоя на стеклянной пластинке при 20°.

2. Определение цвета продукта

Определение цвета материалов лакокрасочного назначения производят с помощью йодометрической шкалы.

Йодометрическая шкала представляет собой ряд растворов йода различной концентрации в 10%-ном растворе KJ. Основным является раствор с содержанием 4000 *мг* йода в 100 *мл* 10%-ного раствора KJ. Каждый последующий раствор содержит йода в 1,3 раза меньше на то же количество 10%-ного раствора KJ. Для точности растворы шкалы оттитровываются серноватистокислым натрием.

Для определения цвета испытуемое масло заливается в пробирку одинаковую по размеру и из того же стекла, что и заполненные пробирки йодометрической шкалы, и по шкале определяется место испытуемого образца.

Цвет смол или лаков также определяется с помощью йодометрической шкалы, для чего предварительно приготовляют 10%-ный раствор испытуемой смолы в спирте или бензоле.

3. Определение прозрачности и отстоя масел

Для определения прозрачности и отстоя масло нагревают на водяной бане до 30—40°, затем охлаждают до 20° и, хорошо перемешав, вливают в мерный цилиндр с притертой пробкой емкостью 100 *мл* с делениями по 0,5 *мл*. Цилиндр выдерживают в термостате при 15—20° 48 час. Количество отстоя рассчитывают по объему. Прозрачность определяют в проходящем и отраженном свете на белом экране.

4. Определение растворимости

Определение растворимости масел производят на холоду в следующих растворителях: спирте, петролейном эфире, серном эфире, бензоле, хлороформе.

Для испытания в пробирку вносят масло и растворитель в соотношении 1 : 5 и перемешивают стеклянной палочкой 1—3 мин.

Растворимость смол определяется как качественно, так и количественно.

Качественное определение растворимости. 1 *г* хорошо измельченного испытуемого материала помещают в пробирку с притертой пробкой, приливают 10 *мл* растворителя и оставляют на 2 час. при комнатной температуре, иногда встряхивая. Через 2 час. отмечают изменения, происшедшие в пробирках.

В случае частичного растворения или набухания полимера следует проверить растворимость его при повышенной температуре. Для этого пробирку с испытуемой смесью нагревают на водяной бане с обратным холодильником в течение $^1/_2$ час., после чего вновь отмечают изменения и фиксируют растворение или органическое набухание.

Количественное определение растворимости. 1 *г* хорошо измельченного материала помещают в коническую колбу и растворяют в 10 *мл* испытуемого растворителя. Затем из бюретки к раствору приливают осадитель (по каплям при постоянном помешивании) до появления неисчезающей мути. Количество добавленного осадителя в миллиметрах, приходящееся на 1 *мл* взятого растворителя, является количественной характеристикой растворимости полимера в данном растворителе. Это число тем больше, чем лучшей растворяющей способностью обладает растворитель по отношению к данному материалу.

5. Определение содержания влаги в продукте

Определение воды в масле. В фарфоровой чашке стеклянной палочкой смешивают навеску около 5 *г* масла со взвешенным и предварительно прокаленным песком и высушивают при 100—105° в атмосфере инертного газа до постоянного веса. Содержание воды вычисляют по формуле

$$x = \frac{a - b}{c} \cdot 100,$$

где a — вес чашки с маслом, песком и палочкой до сушки, *г*;
b — то же, после сушки, *г*;
c — навеска масла, *г*.

Определение влажности ускоренным методом при сушке материала инфракрасной лампой. Для определения используют установку, показанную на рис. 1.

Около 2 *г* испытуемого материала взвешивают в чистой жестяной чашечке. Последнюю ставят в установку под лампу в центр освещенного круга на 5—10 мин. Затем чашку с пробой охлаждают и взвешивают, повторяя процедуру до достижения постоянного веса пробы. По разнице весов вычисляют процент влажности материала.

Определение влажности с помощью прибора Дина и Старка (в смолах). Испытуемый материал в количестве 50 *г* в измельченном состоянии вводят в стеклянную короткогорлую колбу, туда же помещают несколько кусочков пемзы и вливают пипеткой 100 *мл* заранее перегнанного бензина (кипящая фракция выше 95°, уд. вес=0,735—0,755). Колбу корковой пробкой плотно присоединяют к отводной трубке приемника (с объемной градуировкой). К холодильнику на шлифе или корковой пробкой присоединяют приемник (рис. 2).

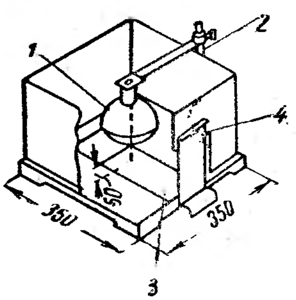


Рис. 1. Установка с лампой инфракрасного излучения:

1 — лампа излучатель; 2 — штатив; 3 — экран из белой жести; 4 — задвижка для установки образцов

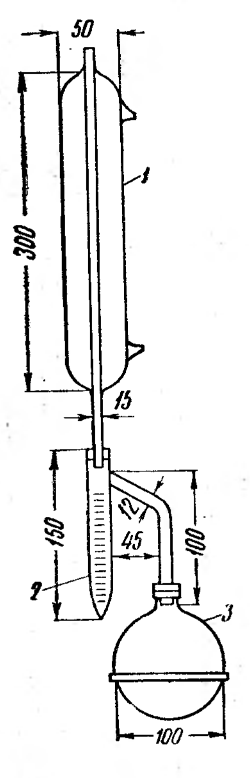


Рис. 2. Прибор Дина и Старка:

1 — холодильник; 2 — приемник; 3 — колба

Колбу прибора нагревают, регулируя скорость перегонки так, чтобы из холодильника в приемник падали 2—4 капли воды в секунду. Перегонку прекращают, когда объем воды в приемнике перестанет увеличиваться. Отсчет объема производят после того, как приемник и собравшаяся в нем жидкость примут комнатную температуру. Процент влаги в смоле равен удвоенной величине объема отогнанной воды.

6. Определение удельного веса

Удельный вес выражает отношение массы тела к его объему при данной температуре и является одной из основных характеристик для каждого вещества.

Удельный вес веществ определяется ареометром, пикнометром и на весах Мора-Вестфаля.

Для определения удельного веса **ареометром** жидкость заливают в цилиндр, так чтобы при погружении в нее ареометр не касался дна. Цилиндр помещают в термостат с температурой 20° и выдерживают в нем 20 мин. Затем отсчитывают значения удельного веса на шкале ареометра.

Для определения удельного веса жидкого продукта **пикнометром** взвешивают дистиллированную воду (при температуре 20°), налитую в тщательно промытый пикнометр, а затем испытуемое вещество, налитое туда же (при плотно закрытой пробке и удаленном через капилляр избытке жидкости).

Делением веса исследуемого вещества на вес того же объема воды получают удельный вес исследуемого вещества при данной температуре.

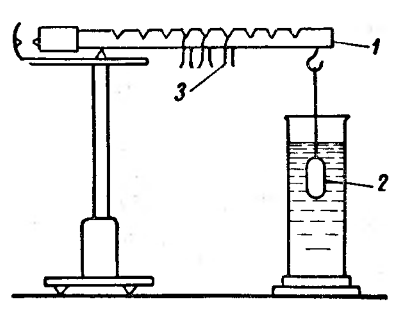


Рис. 3. Весы Мора-Вестфаля:
1 — коромысло, *2* — ареометр, *3* — разновески

Определение удельного веса смол может производиться на **весах Мора-Вестфаля** (рис. 3) или пикнометром.

В последнем случае пикнометр после определения веса с дистиллированной водой высушивают до постоянного веса и помещают в него 2—3 *г* измельченной смолы. После взвешивания пикнометра со смолой в него вливают дистиллированную воду и осторожным встряхиванием и нагреванием открытого пикнометра на водяной бане удаляют пузырьки воздуха. Затем пикнометр доливают до мениска дистиллированной водой, плотно закрывают и ставят в ванну с дистиллированной водой при температуре 20°. После этого вынимают из воды, тщательно протирают и взвешивают.

Удельный вес смолы (x) определяют по формуле

$$x = \frac{c - a}{(b - a) - (d - c)},$$

где c — вес пикнометра со смолой, *г*;
a — вес сухого пикнометра, *г*;
b — вес пикнометра с водой, *г*;
d — вес пикнометра со смолой и водой, *г*.

7. Определение вязкости

В лабораторной технике обычно определяют условную вязкость. Условная вязкость лакокрасочных материалов (пленкообразующих веществ) определяется вискозиметрами ВЗ-1, ВЗ-4, шариковым и др.

Наиболее употребляемым методом является определение вязкости с помощью ВЗ-4, который представляет собой цилиндрический пластмассовый резервуар, переходящий в полый конус с соплом из нержавеющей стали высотой 2 *мм* и диаметром 4 *мм*. Общий объем вискозиметра равен 100 *мл*. Вискозиметр закрепляется на штативе винтами.

Для определения условной вязкости в тщательно промытый и высушенный вискозиметр ВЗ-4 заливают, закрыв отверстие сопла, перемешанный и профильтрованный испытуемый материал с температурой 20° (точно до уровня краев вискозиметра). Затем открывают отверстие сопла, одновременно включив секундомер, и спускают жидкость в сосуд определенной емкости, поставленный под вискозиметр. Секундомер останавливают в момент появления разрыва струи вытекающей жидкости.

Время в секундах, пошедшее на истечение материала из вискозиметра, принимается за величину условной вязкости испытуемого материала.

8. Определение коэффициента рефракции

Одним из характерных физических свойств жидкостей и прозрачных сред является способность преломлять световые лучи.

Отношение синуса угла падения луча к синусу угла преломления (n) при постоянной температуре есть величина постоянная, называемая показателем преломления, или коэффициентом рефракции. Величина n зависит от температуры, длины световой волны и давления. Для большинства органических жидкостей повышение температуры на 1° вызывает уменьшение n на $3{,}5 \cdot 10^{-4}$—$5{,}5 \cdot 10^{-4}$. Однако некоторые жидкости, особенно вблизи точки кипения, имеют коэффициент (n), доходящий до $7 \cdot 10^{-4}$. Для большинства стекол повышение температуры вызывает небольшой рост величины n.

Для получения значения n с точностью до $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ температура образца должна поддерживаться с точностью $\pm 0{,}2°$. При повышении давления на 1 *ат* n жидкостей увеличивается на $3 \cdot 10^{-5}$.

Величина показателя преломления сильно зависит от длины волны применяемого света. Поэтому величины n можно сравнивать только в том случае, если они относятся к одной и той же длине волны λ. Для определения коэффициента рефракции чаще пользуются рефрактометром Аббе (рис. 4), применяемым для исследования веществ, имеющих коэффициент преломления от 1,3 до 1,7.

Основную часть рефрактометра составляют две призмы ($n_D = 1{,}75$), заключенные в металлическую оправу. При помощи петли обе оправы с призмами соединены так, что нижнюю можно откидывать. В оправах имеются отверстия для термостатирующей жидкости и для термометра. Для наблюдения служит металлическая трубка с окуляром, объективом и компенсатором, снабженным крестом из нитей. Эту трубку можно вращать по горизонтальной оси. Для отсчета показаний прибора имеется шкала. Шкала прочно соединена с трубкой и вместе с ней вращается по горизонтальной оси.

Рис. 4. Схема устройства рефрактометра Аббе:
1 — зрительная труба; *2*, *3* — стеклянные призмы; *4* — подставка; *5* — дуга с делениями; *6* — планка; *7* — зажимный винт; *8* — лупа; *9* — зеркало; *10* — ход воды; *11* — термометр; *12* — зрительная труба; *13* — цветной компенсатор; *14*, *15* — винты; *16* — круг с делениями; *17* — крышка

Рефрактометром измеряют предельный угол полного внутреннего отражения при наблюдении за лучом, преломленным в данной испытуемой жидкости. Предельный угол полного внутреннего отражения на шкале прибора сразу дает величину показателя преломления с точностью до 0,00002, причем за единицу принят показатель преломления воздуха.

Перед употреблением рефрактометра следует убедиться в правильности его показаний. Для проверки прибора пользуются нормальной жидкостью (α-монобромнафталин) и специальной стеклянной пластинкой с коэффициентом преломления 1,5170, которая прилагается к каждому аппарату.

9. Определение зольности продукта

Определение зольности масел. В фарфоровом тигле отвешивают 5—10 *г* профильтрованного масла, погружают в него свернутый из беззольной фильтровальной бумаги фитиль и зажигают его. Полученный остаток обра-

1 Заказ № 111

батывают горячей водой и фильтруют через беззольный фильтр, затем тщательно промывают. Фильтрат и промывные воды собирают в отдельный сосуд. Фильтр и осадок смачивают чистой перекисью водорода и сжигают в том же тигле. После охлаждения в тигель вливают фильтрат, выпаривают на водяной бане и остаток прокаливают до постоянного веса. После охлаждения тигель взвешивают и вычисляют зольность по формуле

$$x = \frac{a \cdot 100}{g},$$

где a — вес золы в тигле, *г*;
g — навеска масла, *г*.

Определение зольности смол. Навеску смолы 1—2 *г* осторожно сжигают в фарфоровом тигле, следя за тем, чтобы расплавленный продукт не перелился через край. После сжигания прокаливают до постоянного веса и по охлаждении в эксикаторе взвешивают. Зольность выражают в процентах к взятой навеске.

Определение зольности нитроцеллюлозы. 1—2 *г* сухой нитроцеллюлозы отвешивают на аналитических весах в прокаленный и тарированный тигель, увлажняют 10—15 каплями химически чистой HNO_3 (уд. вес 1,38), ставят на песчаную баню и под неплотно закрытой крышкой осторожно нагревают до превращения в смолообразную массу. Затем тигель нагревают до полного удаления окислов азота, после чего прокаливают в муфельной печи до постоянного веса.

Процент золы вычисляют по отношению к взятой навеске сухого коллоксилина.

10. Определение содержания летучих веществ

Для определения 50 *г* измельченной смолы помещают в колбу емкостью 1 *л*, приливают 400—500 *мл* горячей (60—80°) воды и присоединяют колбу к парообразователю с холодильником, соединенным с аллонжем и приемной бюреткой емкостью 50 *мл*. На нижний конец бюретки надевают отводную резиновую трубку, конец которой опускают в мерный цилиндр емкостью 200 *мл*. Перед началом отгонки бюретку и резиновую трубку заполняют водой до одного уровня (кран бюретки должен быть открыт). Отбирают 200 *мл* дистиллята, переходящего в приемник, прекращают перегонку и отмеривают количество летучих веществ, плавающих на поверхности воды в бюретке в виде слоя масла.

11. Определение скорости испарения растворителей

В основе определения лежит изучение кинетики испарения при помощи торзионных весов.

Для испытания на предварительно взвешенную чашечку торзионных весов вносят 0,15—0,20 *г* испытуемого растворителя или лака. Затем через определенные промежутки времени образцы взвешивают. Первое взвешивание производят по возможности сразу же после внесения материала. Испытание продолжают до получения постоянного веса. Результаты сводят в таблицу и строят график зависимости веса материала от продолжительности испарения.

Процентное содержание смолы ($C_{см}$) в лаке определяют по формуле

$$C_{см} = \frac{A_0 \cdot a \cdot 100}{100 A_t} = \frac{A_0 \cdot a}{A_t},$$

где A_0 — вес образца в начальный момент, *г*;

A_t — вес материала в момент времени t, *г*;
a — концентрация смолы в начальный момент, %.

Остаточную концентрацию смолы определяют, получив постоянный вес материала после полного испарения растворителя.

12. Определение температуры размягчения

Производится по прибору Кремер — Сарнова или по методу кольца и шара.

Определение температуры размягчения по Кремер—Сарнову состоит в том, что слой смолы толщиной 5 *мм*, находящийся под давлением 5 *г* ртути, нагревают в стеклянной трубке и отмечают ту температуру, при которой ртуть проходит через слой смолы.

Прибор состоит из двух стеклянных стаканов: наружного диаметром 8 *см* и высотой 15 *см* и внутреннего диаметром 6 *см* и высотой 10 *см* (рис. 5). Внутренний стакан укрепляется в специальном наружном диске и имеет крышку с пятью отверстиями. В одно отверстие вставляют термометр, в остальные — стеклянные трубки с внутренним диаметром 6 *мм*, отшлифованные с торцов. В наружный стакан наливается слой глицерина высотой 5 *см*. Термометр укрепляют так, чтобы шарик ртути находился на уровне испытуемой смолы.

Рис. 5. Прибор Кремер — Сарнова:
1 — стакан диаметром 50 *мм*; 2 — железиый поясок; 3 — стакаи диаметром 70 *мм*; 4 — крышка; 5 — стекляииые трубки; 6 — термометр

Для определения стеклянные трубки ставят торцом на смоченное водой стекло и заливают предварительно расплавленной испытуемой смолой. После застывания смолу выравнивают ножом по торцу трубки и резиновой трубкой соединяют со стеклянными трубками того же диаметра, но высотой 10 *см*, в которые наливают по 5 *г* ртути. После этого трубки вставляют в аппарат и постепенно нагревают его, повышая температуру на 1—2° в минуту, пока ртуть под давлением собственной тяжести не спустится через слой размягченной смолы на дно стакана. Температуру, при которой капля ртути падает на дно, считают температурой размягчения.

Расхождение между двумя определениями не должно превышать 1°.

Определение температуры размягчения по методу кольца и шара. Сущность метода заключается в том, что слой смолы высотой 6,3 *мм*, находящийся под давлением шара, нагревают в специальном аппарате и отмечают момент, когда шар прорывается сквозь размягчившуюся смолу.

Прибор для определения (рис. 6) состоит из двух латунных колец с внутренним диаметром 15,875 *мм*, высотой 6,35 *мм* и толщиной обода 2,25 *мм*; двух стальных полированных шариков диаметром 9, 53 *мм*, весом 3,45—3,55 *г*; толстостенного стакана с наружным диаметром 12 *см*, высотой 15 *см* и латунного штатива. На последнем укрепляются два латунных кольца на расстоянии 2,54 *см* друг от друга и термометр. Во внешний стакан вставляется штатив с закрепленным на нем внутренним стаканом, куда и заливается глицерин до высоты 5 *см*.

Для определения температуры размягчения кольца, нагретые до 50°, помещают на медную амальгированную пластинку и наливают в них предварительно расплавленную смолу. После остывания смолу сравнивают ножом с краями кольца, кольца укрепляют в штативе и в центре колец помещают шарик. После этого штатив помещают в прибор, выдерживают 15 мин. при комнатной температуре, а затем нагревают в приборе со скоростью 5° в мин.

За точку размягчения принимается температура, при которой смола продавливается под давлением шарика и касается поверхности нижней пластинки штатива.

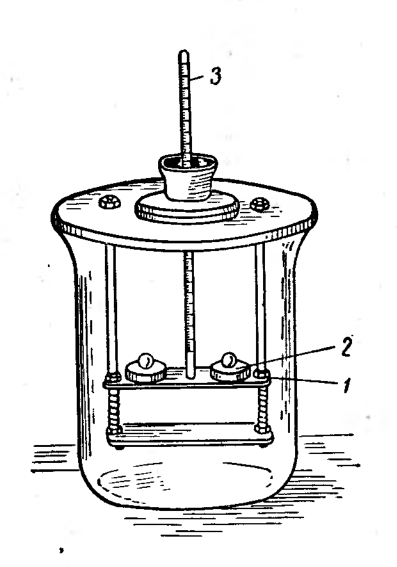


Рис. 6. Прибор для определения температуры размягчения:
1 — металлический стержень; *2* — латунное кольцо; *3* — термометр

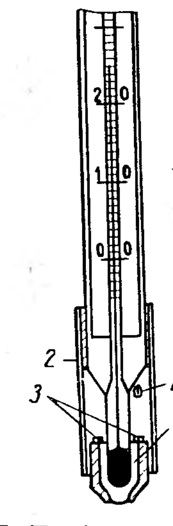


Рис. 7. Прибор для определения температуры каплепадеиия:
1 — стеклянный резервуар; *2* — металлическая трубка; *3* — соединительные штифты; *4* — фиксирующее отверстие

13. Определение температуры каплепадения

Определение производится на приборе Уббелоде (рис. 7), состоящем из термометра, на который плотно надета металлическая трубка, снабженная небольшим отверстием с тремя короткими штифтами. В нижнюю часть трубки плотно вставляют небольшой стеклянный резервуар высотой 10 *мм*, с отверстием диаметром 3 *мм* с оплавленными краями. Испытуемую смолу тонко измельчают, насыпают в стеклянный резервуар и уплотняют. Прибор вставляют в большую пробирку и нагревают в наполненном глицерином стакане так, чтобы температура поднималась примерно на 1° в мин. Отмечают температуру, при которой отрывается и падает первая капля.

14. Определение температуры плавления и застывания

Точкой застывания (замерзания) или точкой плавления чистого вещества является температура, при которой твердые кристаллы вещества находятся в равновесии с жидкой фазой под давлением своих паров. Если к этому состоянию равновесия приближаются путем охлаждения жидкости, то указанная температура называется точкой замерзания.

Для обычного определения точки плавления требуется очень малое количество вещества, сама методика и требуемое оборудование очень просты. Точка плавления практически не зависит от давления и поэтому может быть определена без дополнительных физических измерений или поправок.

Температура плавления. Температура плавления смолы всегда несколько выше температуры размягчения.

Определение температуры плавления производят в капилляре диаметром 1 *мм*, запаянном с одного конца. Капилляр плотно заполняют хорошо измельченной смолой слоем в 5—6 *мм*, прикрепляют при помощи резинового кольца к термометру так, чтобы нижний конец капилляра совпадал с шариком термометра, и помещают в прибор для определения температуры плавления.

Медленно нагревая глицерин или другую жидкость, налитую в прибор так, чтобы температура в минуту поднималась на 1°, наблюдают момент полного расплавления смолы и образования верхнего мениска. Температура, соответствующая этому моменту, и принимается за температуру плавления.

Точки плавления очень малых количеств веществ определяют на нагревательных столиках с чувствительной термопарой под микроскопом. Истинной точкой плавления является температура, при которой пропадает интерференционная окраска и нарушается пространственная решетка вещества.

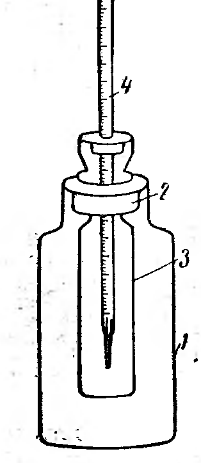


Рис. 8. Прибор Жукова:
1 — корпус прибора; *2* — корковая пробка; *3* — широкая пробирка; *4* — термометр

Определение температуры застывания в приборе Жукова (рис. 8). Прибор представляет собой стеклянный сосуд (1) с двойными стенками, между которыми находится воздух. В прибор при помощи пробки (2) вставляется широкая пробирка (3).

Для испытания материал отвешивают в стаканчик в количестве около 25 *г* и помещают в термостат, в котором поддерживается температура несколько выше температуры плавления испытуемого материала.

Когда материал расплавится, его переносят в прибор Жукова, который закрывают корковой пробкой со вставленным в нее термометром (4). Кончик термометра погружают в расплавленный материал и дают ему остыть до температуры немного ниже температуры его застывания. Затем прибор энергично встряхивают, при этом температура начинает быстро повышаться (за счет теплоты кристаллизации), доходит до максимума, а потом начинает медленно снижаться. Наблюдаемая при этом максимальная температура и является температурой застывания испытуемого материала.

15. Определение пенетрации (проницаемости) смол

Под проницаемостью, или мягкостью, смол понимают свойство смол оказывать сопротивление входящей в массу игле при одной и той же нагрузке.

Пенетрацию определяют прибором Ричардсона (рис. 9). Он состоит из штатива, укрепленного на подставке, к которой присоединен подвижной столик. На штативе имеется кронштейн с зажимным приспособлением и циферблат со стрелкой. Прибор снабжен специальным часовым механизмом с секундным маятником.

Нижний конец штанги при движении вниз упирается в верхнюю часть иглодержателя. Последний скользит в нижней части кронштейна и удерживается кнопкой при помощи пружины. Иглодержатель имеет на себе груз. Игла укреплена при помощи винта в нижней части иглодержателя. Игла на конце сточена на конус, но острие у нее притуплено и имеет вид круга диаметром 1 *мм*. Иглодержатель с грузом весит 100 *г* (вес груза 50 *г*). Для точной установки иглы над поверхностью смолы служит зеркало.

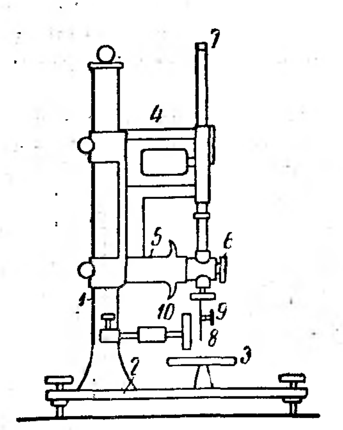


Рис. 9. Прибор для определения пенетрации:
1 — штатив; *2* — подставка; *3* — подвижной столик; *4* — верхняя часть кронштейна; *5* — нижняя часть кронштейна; *6* — зажимное приспособление; *7* — груз; *8* — игла; *9* — винт; *10* — зеркало

Для испытания смолу в расплавленном состоянии выливают в жестяные или стеклянные цилиндрические формы диаметром 50 *мм* и высотой 10 *мм*. Оставляют их стоять 1 час при комнатной температуре.

Прибор устанавливают в строго вертикальном положении с помощью уровня. Затем смолу в форме помещают на столик прибора и нажимают кнопку, удерживающую штангу. Передвигая штангу рукой, иглу приближают к поверхности испытуемой смолы на расстояние до 0,5 *см*. Затем с помощью винта иглу доводят до соприкосновения с поверхностью смолы. После этого штангу с кремальерой устанавливают рукой на иглодержателе и записывают первое показание стрелки на циферблате. Затем кнопкой освобождают иглодержатель на 5 сек. и сразу же производят второй отсчет показания циферблата.

Разность между первым и вторым отсчетом по циферблату дает твердость смолы. Циферблат имеет деления до 0,10 *мм*, причем 1° циферблата соответствует опусканию иглы на 0,1 *мм*.

Проницаемость испытуемой смолы в миллиметрах равна

$$v = x \cdot 0{,}1,$$

где x — разность показаний циферблата прибора в градусах.

Определение повторяют три раза в разных точках поверхности испытуемого образца, отстоящих не менее чем на 10 *мм* от краев формы и друг от друга, и берут среднее значение.

После каждого определения кончик иглы отмывают растворителем и насухо вытирают.

16. Определение времени отвердевания смол

На металлическую поверхность электрической плитки, нагретой до 160—200° (в зависимости от смолы), помещают 0,5 *г* смолы и при постоянном размешивании (стеклянной палочкой) отмечают по секундомеру промежуток времени от начала опыта до момента образования твердой корки или желатинирования.

Время отвердевания смол можно определить и на приборе Шифа. Прибор состоит из пробирки с отводной каучуковой трубкой, двух цилиндров, представляющих собой два сообщающихся сосуда, и парафиновой или глицериновой бани.

5 *г* испытуемого материала помещают в пробирку, а в оба цилиндра прибора наливают насыщенный раствор хлористого натрия. Пробирку ставят на баню, предварительно нагретую до 160°, и отмечают промежуток времени от начала опыта до прекращения выделения газообразных продуктов, что соответствует концу полимеризации.

Б. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

1. Определение кислотного числа и числа омыления

а) В маслах

К и с л о т н о е ч и с л о выражается количеством миллиграммов KOH, которое требуется для нейтрализации свободных кислот, находящихся в 1 *г* масла.

Для определения в конических колбах на аналитических весах (в двух параллельных пробах) отвешивают по 2—2,5 *г* высушенного и профильтрованного масла. При взбалтывании в колбы приливают по 20 *мл* нейтрального этилового спирта. Растворившиеся свободные жирные кислоты оттитровывают 0,1 н. спиртовым раствором KOH в присутствии фенолфталеина.

В случае определения кислотного числа препарированных масел навески растворяют в спиртоэфирной или спиртобензольной смеси в соотношении 1 : 1.

Кислотное число (к. ч.) вычисляют по формуле

$$\text{к. ч.} = \frac{a \cdot F \cdot 5{,}6}{g},$$

где a — количество KOH, израсходованное на титрование, *мл*;
F — поправка к титру 0,1 н. KOH;
g — навеска масла, *г*;
5,6 — коэффициент, показывающий количество KOH в 1 *мл* 0,1 н. KOH, *мг*.

Ч и с л о о м ы л е н и я показывает количество миллиграммов KOH, потребное для нейтрализации всех кислот, свободных и связанных, содержащихся в 1 *г* масла.

Число омыления масла определяют непосредственно после кислотного числа, титрование свободных жирных кислот производят не 0,1 н., а 0,5 н. спиртовым раствором KOH, записывают количество щелочи, израсходованной на титрование, и вычисляют кислотное число по следующей формуле:

$$\text{к. ч.} = \frac{a \cdot F \cdot 28}{g},$$

где 28 — коэффициент, показывающий количество KOH в 1 *мл* 0,5 н. KOH, *мг*.

Далее определяют число омыления следующим образом.

В обе пробы раствора добавляют 0,5 н. спиртовой раствор KOH до 30 *мл*, после чего растворы нагревают до кипения на водяной бане (с обратным холодильником) и кипятят 30—40 мин. Одновременно ставят контрольный опыт — раствор, также содержащий 30 *мл* 0,5 н. спиртового раствора KOH, нагревают в продолжение того же времени.

По окончании омыления, не охлаждая растворов, избыток щелочи оттитровывают 0,5 н. HCl в присутствии фенолфталеина. При этом на пробу, в которой омылялось масло, требуется меньше кислоты, чем на контрольную пробу, ибо часть KOH израсходована на омыление масла. Число омыления (ч. о.) определяют по следующей формуле:

$$\text{ч. о.} = \frac{a \cdot F \cdot 28}{g},$$

где a — количество HCl, израсходованное на титрование избытка щелочи, *мл*;
F — поправка к 0,5 н. HCl;
g — навеска масла, *г*.

Разность между числом омыления и кислотным числом, указывающую количество миллиграммов КОН, необходимое для омыления нейтрального жира, называют эфирным числом.

б) В смолах

Кислотное число смол показывает количество миллиграммов КОН, затрачиваемое при прямом титровании на холоду на нейтрализацию раствора 1 *г* смолы; число омыления показывает, какое количество миллиграммов КОН связывается при нагревании раствора 1 *г* смолы с избытком щелочи.

Для определения кислотного числа навеску 1,5—2 *г* измельченной смолы растворяют в 25 *мл* нейтральной смеси спирта и бензола (1 : 1) и титруют 0,5 н. спиртовым раствором КОН с фенолфталеином.

Вычисляют кислотное число по формуле

$$\text{к. ч.} = \frac{a \cdot F \cdot 28}{g}.$$

Для определения числа омыления к раствору, полученному при определении кислотного числа, добавляют 0,5 н. спиртовой раствор КОН до 30 *мл* и затем нагревают его на водяной бане с обратным холодильником 30 мин. Избыток щелочи тотчас оттитровывают обратно 0,5 н. H_2SO_4 (или HCl). Параллельно с двумя пробами со смолой ставят третью контрольную пробу, содержащую все растворители, но без смолы.

Число омыления определяют по формуле:

$$\text{ч. о.} = \frac{(a - b)\, F \cdot 28}{g},$$

где a — количество H_2SO_4, израсходованное на обратное титрование избытка щелочи в контрольной пробе, *мл*;
b — количество H_2SO_4, израсходованное на обратное титрование избытка щелочи в пробе со смолой, *мл*;
F — поправка к титру 0,5 н. H_2SO_4;
g — навеска смолы, *г*.

в) Определение кислотных чисел темноокрашенных масел с помощью хемилюминесцентного индикатора люцигенина

Навеску масла (5—10 *г*) растворяют в смеси, состоящей из 40 *мл* бензола и 20 *мл* метилового спирта, добавляют три капли 15%-ной перекиси водорода, полученной разбавлением пергидроля метиловым спиртом и 0,5 *мл* 0,1%-ного спиртового раствора люцигенина (нитрат *N*, *N'*-диметилбиакридилия).

Полученный раствор титруют 0,05 н. CH_3ONa. В эквивалентной точке возникает устойчивое, хорошо видимое в темном помещении свечение. Кислотные числа масел вычисляют по формуле

$$\text{к. ч.} = \frac{v \cdot T \cdot 0{,}8235}{g},$$

где к. ч. — кислотное число испытуемого масла в *мг* КОН на 1 *г*;
v — объем 0,05 н. CH_3ONa, *мл*;
g — навеска масла, *г*;
T — титр раствора CH_3ONa;
0,8235 — коэффициент для пересчета в *мг* КОН.

2. Определение йодного числа

Йодное число характеризует способность масел к высыханию. Оно показывает, сколько процентов йода присоединяет масло, обработанное особо приготовленным раствором йода, или сколько граммов йода вступает в соединение с 100 *г* масла.

Реакция основана на способности ненасыщенных жирных кислот масла присоединять по два атома галоида по месту каждой двойной связи. Так как йод на холоду реагирует с маслами очень медленно, а при нагревании неравномерно, то почти все применяемые йодные растворы составляют с расчетом, чтобы действующим началом являлся хлористый или бромистый йод.

Для определения йодного числа применяют методы Гюбля, Гюбля — Валлера, Вийса, Гануса, Маргошеса и др.

Метод Вийса. Основан на использовании раствора хлористого йода в ледяной уксусной кислоте — раствора, практически постоянного и способного месяцами храниться без изменения. Помимо стойкости раствора, метод Вийса отличается быстротой определения, но дает бóльшие значения йодных чисел, чем метод Гюбля (на 1—5%).

Для определения в небольших стеклянных капсюлетках (длина 10—15 *мм*, диаметр 5—10 *мм*) точно отвешивают две параллельные пробы испытуемого масла в пределах 0,15—0,20 *г* для высыхающих масел и 0,30—0,40 *г* для невысыхающих. (Соблюдение указанной величины навесок имеет решающее значение для точности определения.) Капсюлетки с маслом осторожно опускают в колбы с притертыми пробками. Для растворения масла прибавляют до 10 *мл* четыреххлористого углерода и из бюретки по 25 *мл* раствора йода. Колбу закрывают пробкой, смоченной раствором йодистого калия, с целью предотвратить улетучивание йода.

Осторожным взбалтыванием растворы тщательно смешивают и хранят в темном месте 2 час. для высыхающих масел и 1 час для невысыхающих.

Одновременно в тех же условиях ставят третью контрольную пробу, содержащую все, кроме масла.

Если в колбах в течение получаса произойдет сильное ослабление окраски раствора, то в них следует прилить еще 10 или 20 *мл* раствора йода. (Во все колбы, включая и контрольную.)

По истечении времени выдержки приступают к титрованию. Для этого предварительно в каждую колбу приливают по 20 *мл* 10%-ного раствора KJ и по 100 *мл* воды. Содержимое колб тщательно взбалтывают и свободный йод оттитровывают 0,1 н. $Na_2S_2O_3$. Титрование сначала ведут без индикатора до светло-желтой окраски, затем приливают 1 *мл* раствора крахмала и продолжают медленно прибавлять раствор $Na_2S_2O_3$ до обесцвечивания раствора (исчезновения голубовато-фиолетовой окраски). При этом происходит реакция:

$$J_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6.$$

Разность количеств йода, определенных таким путем в двух пробах — контрольной и содержащей навеску масла,— дает количество йода, поглощенного взятой навеской масла. Йодное число в процентах определяют по формуле

$$x = \frac{(a - b) \cdot F \cdot 0{,}12697 \cdot 100}{g},$$

где a — количество *мл* 0,1 н. $Na_2S_2O_3$, израсходованное на титрование контрольной пробы;

b — количество *мл* $Na_2S_2O_3$, израсходованное на титрование испытуемой пробы;
F — поправка к титру раствора $Na_2S_2O_3$;
g — навеска масла, *г*;
0,12697 — количество йода в *г*, соответствующее 1 *мл* 0,1 н. $Na_2S_2O_3$.

3. Определение бромного числа

Бромное число выражают в процентах брома, присоединяемого к непредельным соединениям по месту двойных связей.

Для определения в колбу с притертой пробкой вносят 0,5 *мл* испытуемого растворителя, отмеренного пипеткой, градуированной на десятые доли миллилитра. Взятую навеску тотчас растворяют в 50 *мл* ректифицированного этилового спирта.

Бюретку наполняют 0,5 н. раствором смеси $KBr + KBrO_3$. Перед самым титрованием в колбу с растворителем добавляют 5 *мл* HCl (уд. вес 1,12). Титруют до тех пор, пока желтая окраска выделяющегося брома не сохраняется (при закрывании колбы или склянки притертой пробкой) в течение одной минуты (определяемой секундомером). При этом окисление HBr происходит за счет кислорода, отдаваемого $KBrO_3$, а свободный бром присоединяется к непредельному соединению.

Бромное число определяется по уравнению

$$x = \frac{a \cdot 0,08 \cdot 100}{d},$$

где *a* — количество *мл* бромид-броматной смеси, израсходованной на титрование;
0,08 — количество брома, израсходованного при титровании 1 *мл* испытуемого растворителя;
d — вес 1 *мл* испытуемого растворителя.

4. Определение диенового числа

Диеновым числом называется константа, показывающая присоединение малеинового ангидрида и, следовательно, характеризующая наличие сопряженных двойных связей в жире.

Для определения во взвешенную ампулу с оттянутым концом емкостью 15—20 *мл* вносят пипеткой 0,1—0,15 *г* исследуемого жира или жирной кислоты. После этого в ампулу при помощи пипетки на 10 *мл* вносят точно 10 *мл* раствора малеинового ангидрида в ацетоне (10 *г* малеинового ангидрида в 1 *л* химически чистого ацетона). Ампулу быстро запаивают. Параллельно ставят контрольную пробу, содержащую то же количество раствора, но не содержащую жира. Затем ампулу с содержимым нагревают 20 час. в термостате при 100°. После этого ее вскрывают и содержимое смывают 80—100 *мл* дистиллированной свежепрокипяченной освобожденной от CO_2 водой через специальную воронку с острием (которое разбивает донышко ампулы) в коническую колбу емкостью 250 *мл*.

Образовавшуюся эмульсию разрушают добавлением химически чистого NaCl и дают раствору отстояться в течение 6—8 час. Затем раствор фильтруют, колбу и фильтр тщательно промывают дистиллированной водой (без CO_2), в фильтрат добавляют 4—5 капель индикатора (1%-ного раствора фенолфталеина в ацетоне) и малеиновый ангидрид оттитровывают 0,1 н. NaOH.

Диеновое число (д. ч.) вычисляют по формуле

$$д.\,ч. = \frac{(a - b) \cdot 1,269}{g},$$

где *a* — количество *мл* 0,1 н. NaOH, израсходованное на титрование контрольной пробы;
b — количество *мл* 0,1 н. NaOH, израсходованное на титрование образца;
g — навеска жира, *г*;
1,269 — коэффициент для пересчета по нормальности NaOH.

Определение диенового числа не дает правильных результатов, если жир содержит гидроксильные группы.

5. Определение кислородного числа

Привес, выраженный в процентах к взятой навеске масла, носит название **кажущегося кислородного числа.**

Для определения на чистую стеклянную пластинку равномерно наливают 10—12 капель масла из расчета 0,3—1,0 *мг* на 1 *см*². Пластинку ставят на 10 мин. под углом в 30°, дают стечь избытку масла, после чего быстро взвешивают. Сохраняя пластинку при температуре около 15° защищенной от пыли, ее взвешивают через короткие промежутки времени и полученные цифры, выраженные в процентах к взятой навеске, наносят в виде кривой. Попутно отмечают время высыхания масла.

Этим методом пользуются при сравнительном исследовании различных масел. Действительное количество кислорода, присоединяемого маслом при высыхании, выше того, которое определяют по привесу пленки, так как при этом не учитывается вес образующихся при окислении летучих продуктов (их можно определить только газометрическим способом).

Общее количество кислорода, присоединенное маслом в процессе его аутооксидации, выраженное в процентах к взятой навеске масла, называют **истинным кислородным числом.**

6. Определение содержания перекисей

При окислении масел в числе образующихся при этом продуктов имеются перекиси.

Для определения перекисей в колбу с притертой пробкой отвешивают около 1 *г* масла. В качестве растворителя добавляют 10 *мл* смеси хлороформа и ледяной уксусной кислоты (1 : 2), затем вводят 1 *г* измельченного йодистого калия, заполняют колбу азотом и оставляют стоять 1 час. После этого колбу нагревают 1 мин. на кипящей водяной бане. По остывании раствора выделившийся свободный йод оттитровывают серноватистокислым натрием. Вычисленное количество йода пересчитывают на кислород.

7. Определение содержания оксикислот

Определение производят по методу Фариона, основанному на нерастворимости свободных оксикислот в петролейном эфире, в то время как глицериды их полностью в нем растворяются. Для определения оксикислот необходимо омылить масло и выделить жирные кислоты вышеуказанным способом.

Оксикислоты получаются в виде хлопьевидного осадка и могут быть отделены от жирных кислот растворением последних в петролейном эфире с последующим отфильтровыванием.

8. Определение содержания неомыляемых веществ

Для определения 1,5—2 *г* жира кипятят 30 мин. с 25—30 *мл* 0,5 н. KOH в 50%-ном спирте в колбе с обратным холодильником. После этого добавляют 15 *мл* воды и, если при этом жидкость оказывается мутной, кипятят вторично. Охлажденный мыльный раствор переводят в делительную воронку. Колбу, в которой производилось омыление, ополаскивают 50%-ным спиртом. Раствор дважды взбалтывают с 50 *мл* петролейного эфира, перегнанного при 45—55°. Во избежание образования эмульсии добавляют небольшое количество 96%-ного спирта. Водные смолы сливают, а соединенные петролейно-эфирные вытяжки промывают 50%-ным спиртом с небольшим количеством щелочи, а затем для удаления остатков мыла повторно промывают порциями по 25 *мл* 50%-ного спирта, пока промывная жидкость, предварительно разбавленная 2—3 объемами воды, не перестанет давать щелочную реакцию (проба фенолфталеином). Наконец, отгоняют петролейный эфир и полученный остаток сушат в сушильном шкафу при 100°, пока вес остатка после 15-минутного высушивания окажется изменившимся не более чем на 0,1%.

Расчет ведут по формуле

$$x = \frac{a \cdot 100}{g},$$

где x — количество омыляемых веществ, %;
a — вес остатка после высушивания, *г*;
g — навеска жира, *г*.

Методические указания

Работы, приводимые в главе I, являются подсобными к работам других глав. Их можно выполнять как самостоятельно, так и по ходу работ, приведенных в главах III и IV.

Студенты-заочники, имеющие среднее специальное техническое образование по специальностям, связанным с полимерными материалами, и стаж практической работы в этой области не менее 2—3 лет, могут выполнять работы по разделу А — № 4, 6, 8, 11, 12, 16; по разделу Б — № 1, 3, 5, 6, 7. Студенты могут пользоваться готовыми рабочими растворами, собранными приборами, находящимися в лаборатории. Все эти работы должны быть тесно связаны с работами по синтезу и технологии (главы III, IV). Этим самым сокращается время, отводимое на работы по главе I, и увеличивается объем работ по другим главам.

Студенты-заочники, не имеющие среднего технического специального образования и работающие в химической промышленности, но не в области химии и технологии полимерных материалов, или же на предприятиях, потребляющих полимерные материалы, выполняют все работы главы I, самостоятельно готовят основные рабочие растворы и самостоятельно собирают лабораторные приборы.

ЛИТЕРАТУРА

Киселев В. С. Руководство к практическим занятиям по технологии пленкообразующих веществ. Госхимиздат, 1948, ч. I, стр. 16—200.

Сборник стандартов и технических условий на продукцию лакокрасочной промышленности, т. V. Госхимиздат, 1959, стр. 395—466.

Андрианов К., Кордашов Д. Практические работы по искусственным смолам и пластмассам. Госхимиздат, 1946, стр. 24—95.

Чмутов К. В. Техника физико-химических исследований. Госхимиздат, 1954, стр. 49—1 8.

ГЛАВА II

АНАЛИЗ ОСНОВНЫХ ВИДОВ СЫРЬЯ, ПРИМЕНЯЕМОГО ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ, ЛАКОВ И КРАСОК

В данной главе рассматриваются методы анализа основных видов сырья (мономеров), используемых главным образом при изготовлении пленкообразователей, и кратко описываются методы анализа вспомогательных материалов, смол и растворителей.

Сырьем для получения высокомолекулярных соединений, к числу которых относится большинство пленкообразующих веществ, являются в основном низкомолекулярные органические соединения, называемые часто мономерами. Для удобства изложения материал расположен в соответствии с классификацией органических соединений, принятой в органической химии, а также с учетом области применения сырья при изготовлении материалов.

1. Анализ многоатомных спиртов и их производных

В зависимости от положения гидроксильной группы внутри углеродной цепи соединения различают первичные, вторичные и третичные спирты, характеризуемые соответственно группами:

$$1)\ -CH_2-OH;\quad 2)\ >CH-OH;\quad 3)\ -\!\!>C-OH.$$

При наличии в спирте двух и больше гидроксильных групп их называют многоатомными спиртами.

Многоатомные спирты являются основным сырьем для получения полиэфирных смол. Большое значение для синтеза пленкообразующих имеют также галоидоводородные эфиры глицерина (эпихлоргидрин).

Ряд одноатомных спиртов используется лакокрасочной промышленностью в виде растворителей, поэтому их описание будет приведено в разделе, относящемся к растворителям.

Этиленгликоль

$HO-CH_2-CH_2-OH$ Молекулярный вес = 62,07.

Простейший двухатомный спирт; впервые синтезирован Вюрцем в 1859 г. Вязкая бесцветная жидкость со слабым запахом и сладким вкусом. Температура кипения 197°, температура плавления — 11,5°, уд. вес 1,11 *г/см³*, n^{20}=1,4300, теплота парообразования 191 *ккал/кг*. Смешивается

с водой, глицерином, ацетоном, фурфуролом, пиридином во всех отношениях. Не смешивается с бензолом, ксилолом, толуолом, четыреххлористым углеродом.

Обладает токсическим действием, сходным с действием метилового спирта. Способен понижать температуру замерзания воды. 40%-ный водный раствор этиленгликоля замерзает при —25°, 60%-ный — при —49°. Это свойство этиленгликоля позволяет применять его в антифризах.

Применяется в производстве синтетических смол как сырье и как растворитель.

Получение. В промышленности этиленгликоль получается главным образом гидратацией окиси этилена:

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{[O]} H_2C{-}CH_2\ (\text{через O}) \xrightarrow{+H_2O} OH{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$$

Процесс ведут в жидкой фазе в присутствии катализатора (серная, фосфорная или щавелевая кислоты) при 50—100° или без катализатора под давлением 22 *ат* при 190—200°.

Для контроля этиленгликоль проверяют по цвету, удельному весу, показателю преломления, пределам кипения, содержанию примесей, золы и хлоридов.

Качественная реакция. Этиленгликоль помещают на ушке платиновой проволоки, обрабатывают в пробирке для центрифугирования 5-кратным количеством раствора соды и 2—3-кратным по отношению к этиленгликолю количеством брома. Хорошо перемешивают и по окончании реакции (10 мин.) разлагают избыток брома двуокисью серы. Прибавляют несколько капель щелочи и раствор Фелинга. В присутствии этиленгликоля происходит восстановление.

Количественное определение этиленгликоля производится с помощью бихроматного метода. Этиленгликоль окисляется в кислом растворе бихроматом калия с образованием воды и углекислоты. Избыток бихромата оттитровывают обратно гипосульфитом.

Около 2 *г* этиленгликоля помещают в медную колбу емкостью 250 $см^3$ и разбавляют водой до метки. Раствор сильно взбалтывают, берут пипеткой 25 $см^3$ и переносят в коническую колбу емкостью 250 $см^3$, после чего приливают 25 $см^3$ раствора двухромовокислого калия и 50 $см^3$ серной кислоты (уд. вес 1,23). Закрыв колбу стаканчиком, погружают ее в кипящую водяную баню на 2 час., затем раствор охлаждают, переливают в мерную колбу емкостью 500 $см^3$, доливают дистиллированной водой до метки и хорошо взбалтывают. Для определения избытка бихромата в литровую колбу наливают 20 $см^3$ 10%-ного раствора йодистого калия и 20 $см^3$ 20%-ной соляной кислоты, после чего приливают пипеткой 50 $см^3$ испытуемого раствора. По истечении 3—5 мин. полученную жидкость разбавляют водой до 500 $см^3$ и титруют 0,1 н. $Na_2S_2O_3$, прибавляя к концу титрования раствор крахмала.

Параллельно проводят контрольный опыт. Расчет ведут по формуле

$$x\% = \frac{(a-b)\,K\cdot 0{,}0062046\cdot 100\cdot 100}{2},$$

где a — количество *мл* гипосульфита, пошедшее на титрование контрольной пробы;
b — количество *мл* гипосульфита, пошедшее на титрование пробы;
K — коэффициент нормальности;
0,0062046 — количество этиленгликоля в *г*, соответствующее 1 *мл* 0,1 н. $Na_2S_2O_3$.

Диэтиленгликоль (диоксидиэтиловый эфир)

$HOCH_2CH_2{-}O{-}CH_2CH_2OH$ Молекулярный вес = 106,12.

Бесцветная вязкая гигроскопическая жидкость, без запаха, сладковатого вкуса. Способен переохлаждаться, не кристаллизуясь. Смешивается с водой, спиртом, ацетоном и этиленгликолем. Нерастворим в бензоле, хлороформе, четыреххлористом углероде.

Температура кипения 244,8°, температура плавления —6,5°, уд. вес 1,18, $n^{20}=1{,}4450$.

Получение. Диэтиленгликоль получается вместе с этиленгликолем путем гидратации окиси этилена

$$H_2C{-}CH_2\ (\text{через O}) \xrightarrow{H_2O} HOCH_2{-}CH_2OH + H_2C{-}CH_2\ (\text{через O}) \longrightarrow HOCH_2CH_2{-}O{-}CH_2CH_2OH$$

при повышенном давлении и температуре 200°.

Качественная реакция. В сухой пробирке нагревают 5 капель диэтиленгликоля и 5 капель концентрированной H_2SO_4 до появления темно-коричневой окраски. После этого охлаждают, осторожно разбавляют водой до 5 *мл*, прибавляют при взбалтывании твердый NaOH до щелочной реакции и кипятят — появляется характерный запах «альдегидной смолы».

Определение содержания диэтиленгликоля производится по температурам кипения фракций, удельному весу и коэффициенту преломления.

Для количественной оценки продукт испытывают по следующим показателям: содержание воды (не более 0,54%); уд. вес (1,1157—1,1165); кислотность (отсутствие); число омыления (не более 0,45); содержание хлоридов (следы); фракционный состав (начальная температура кипения не ниже 238°, фракция 238—246,5° не менее 90% объемных).

Глицерин (пропантриол 1, 2, 3)

$CH_2OH{-}CH{-}OH{-}CH_2OH$ Молекулярный вес = 92,09.

Был открыт в 1779 г. Шееле.

Трехатомный спирт, бесцветная густая жидкость сладкого вкуса. Температура плавления 17°, температура кипения 290°, уд. вес 1,265 (15°). При 0° образует ромбические кристаллы, $n^{20}=1{,}4720$.

Смешивается с водой и спиртом во всех отношениях. Малорастворим в эфире, нерастворим в бензоле, хлороформе, сероуглероде и жирах.

При атмосферном давлении кипит с частичным разложением, в вакууме перегоняется без разложения. Различают три вида глицерина (в зависимости от обработки): а) рафинированный, б) дистиллированный, в) химически чистый.

Получение. Раньше глицерин получался омылением растительных и животных жиров как побочный продукт в мыловаренной промышленности. Сейчас разработан метод синтеза глицерина из пропилена через хлористый аллил и аллиловый спирт:

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow{Cl} CH_2{=}CH{-}CH_2Cl \xrightarrow{NaOH} CH_2{=}CH{-}CHOH$$

$$\xrightarrow{HOCl} \left| \begin{array}{l} CH_2Cl{-}CHOH{-}CH_2OH \\ CH_2OH{-}CHCl{-}CH_2OH \end{array} \right. \xrightarrow{NaOH} CH_2OH{-}CHOH{-}CH_2OH$$

При контроле продукта определяют удельный вес, содержание глицерина (88%—98%), золы (0,01—0,25%), отсутствие жирных кислот, содержание акролеина, коэффициент омыления (не выше 0,7 *мг* KOH), реакцию раствора, содержание нелетучих веществ (0,1—0,25%), примесь металлов, солей и т. д.

Качественные реакции. Специфической реакцией как на свободный, так и на связанный глицерин является образование акролеина при действии водоотщепляющих средств.

В узкую пробирку помещают около 0,5 *г* безводного сернокислого магния и 2—3 капли глицерина. Пробирку закрывают пробкой с длинной узкой отводной трубкой. Смесь нагревают сначала осторожно, а потом сильнее; выделяющиеся пары пропускают в пробирку с реактивом Шиффа (220 *мл* насыщенного раствора SO_2, 3 *мл* концентрированной серной кислоты и 30 *мл* 0,1%-ного раствора фуксина). Образующийся при разложении глицерина акролеин дает с реактивом Шиффа синее окрашивание. Кроме того, наличие акролеина легко установить по резкому запаху и по восстановлению аммиачного раствора азотнокислого серебра.

Определение содержания глицерина (эстракционный метод А. А. Жукова и П. И. Шестакова). 1 *г* глицерина смешивают с 5 *г* безводного сернокислого натрия и помещают в патрон аппарата для экстракции. В колбу аппарата Сокслета наливают 250 *мл* высушенного над прокаленным поташом и перегнанного затем ацетона. Аппарат помещают на водяную баню, и глицерин экстрагируют 4 час.

После этого экстракционную смесь переносят в предварительно взвешенную чашку Петри, осторожно ополаскивают колбу аппарата Сокслета 5 *мл* чистого ацетона, который присоединяют к экстракционной смеси, и выпаривают растворитель. Затем глицерин промывают петролейным эфиром для удаления следов жирных масел и снова высушивают в термостате при 80° до постоянного веса.

Процентное содержание глицерина (x) вычисляют по формуле

$$x = \frac{P \cdot 100}{g},$$

где P — вес экстрагированного глицерина, *г*;
g — навеска испытуемого глицерина, *г*.

Эпихлоргидрин (циклический ангидрид α-монохлоргидрина)

$H_2C—CH—CH_2Cl$ (с мостиком O между первыми двумя атомами C) Молекулярный вес = 92,53.

Бесцветная жидкость. Температура плавления —25,6°, температура кипения 117,9°, $d_4^{20}=1,181$, $n_D^{20}=1,438$. Частично растворим в воде. Смешивается со спиртом и эфиром.

Получение. Эпихлоргидрин можно получить из дихлоргидрина глицерина, действуя на него разбавленным раствором щелочи при охлаждении:

$$CH_2Cl—CHOH—CH_2Cl \xrightarrow{Na_2CO_3} CH_2Cl—HC—CH_2 \text{ (с мостиком O)}$$

Для контроля продукт испытывается по внешнему виду, содержанию (не менее 97%) эпихлоргидрина, коэффициенту рефракции, пределам температур кипения (88—115°— отгоняется не более 16%; 115—117°— отгоняется не менее 80%; выше 117° отгоняется не более 4%).

Качественная реакция. Дает пробу Бельштейна на галоиды. Согнутую в петлю медную проволоку окисляют нагреванием в несветящемся пламени газовой горелки. На петлю помещают каплю продукта и быстро вносят в пламя, которое окрашивается в зеленый цвет.

Определение содержания эпихлоргидрина. Основано на восстановлении хлора металлическим натрием в спиртовой среде.

Навеска 0,1—0,15 *г* помещается в круглодонную колбу емкостью 100 *мл* с пришлифованным обратным хсолодильником и растворяется в 50 *мл* этилового спирта (96%-ного). Затем через обратный холодильник вносят 2,0—2,5 *г* металлического Na маленькими порциями. После растворения всего Na раствор кипятят 30 мин. Затем содержимое количественно переносят в коническую колбу емкостью 250 *мл*. Смесь нейтрализуют азотной кислотой (1 : 4) до кислой реакции по конго-красной лакмусовой бумажке и добавляют еще 10 *мл* азотной кислоты (1 : 4). Затем в качестве индикатора прибавляют 2 *мл* насыщенного раствора железо-аммонийных квасцов и 25—30 *мл* 0,1 н. $AgNO_3$. Избыток $AgNO_3$ оттитровывают 0,1 н. NH_4CNS.

Расчет производят по формуле

$$x\% = \frac{(v_1 - v_2) \cdot 0,00925.100}{a},$$

где a — навеска эпихлоргидрина, *г*;
v_1— количество *мл* точно 0,1 н. $AgNO_3$, добавленное в анализируемую смесь;
v_2— количество *мл* точно 0,1 н. NH_4CNS, пошедшее на обратное титрование;
0,00925 — количество эпихлоргидрина в *г*, соответствующее 1 *мл* 0,1 н. NH_4CNS.

Пентаэритрит

$(HOH_2C)_2C(CH_2OH)_2$ Молекулярный вес = 136,1.

Алифатический спирт, четырехатомный, содержащий четыре первичные гидроксильные группы. Отличается высокой реакционной способностью.

Чистый пентаэритрит — бесцветные призматические кристаллы с температурой плавления 253°, уд. вес 1,77 *г/см*³. Хорошо растворяется в воде и спирте и не растворяется в углеводородах. Не должен содержать влаги и летучих веществ ≤0,05%, золы ≤0,1%, нерастворимых в воде примесей ≤0,08%, окисляющих веществ ≤0,07%.

Получение. В промышленности пентаэритрит получают конденсацией ацетальдегида с формальдегидом в водном растворе в присутствии едкого кали:

$$3HCHO + CH_3CHO \rightarrow (CH_3OH)_3C—CHO \xrightarrow{HCHO} C(CH_2OH)_4 + HCOOH.$$

Для контроля пентаэритрит испытывается на температуру плавления (250—210°); содержание воды (0,2—0,5%), летучих веществ (не более 0,05%), золы (0,003—0,1%), сахаристых веществ (0,01—0,05%); pH водного раствора (5,7—7,0); гидроксильное число (1620—1560).

Определение содержания пентаэритрита основано на реакции взаимодействия пентаэритрита с бензойным альдегидом в кислой среде и количественном определении образовавшегося дибензальпентаэритрита.

Навеску 0,5 *г* пентаэритрита помещают в колбу на 100 *мл*, туда же приливают около 100 *мл* дистиллированной воды. Смесь хорошо взбалтывают до полного растворения пентаэритрита. Затем вводят 2 *мл* соляной кислоты (уд. вес=1,19), 10 *мл* 96%-ного спирта и 2 *мл* бензойного альдегида. Колбу закрывают, смесь хорошо перемешивают взбалтыванием и оставляют стоять 24 час. при комнатной температуре. Затем выпавший кристаллический осадок отфильтровывают на фильтре Шотта.

Остаток из колбы смывают 5 *мл* смеси равных объемов 96%-ного спирта и воды. Осадок промывают водой до нейтральной реакции промывных вод и сушат в термостате при 105—110° до постоянного веса.

Процентное содержание пентаэритрита (x) определяют по формуле

$$x = \frac{b \cdot 0,4356 \cdot 100}{g},$$

где b — вес дибензальпентаэритрита, *г*;

g — навеска пентаэритрита, *г*;

0,4356— количество пентаэритрита в *г*, соответствующее 1 *г* дибензальпентаэритрита.

Содержание сахаристых веществ определяется следующим путем. Около 5 *г* пентаэритрита взвешивают с точностью до 0,0002 *г* и растворяют в конической колбе в 100 *мл* воды. Туда же прибавляют 5 *мл* раствора сернокислой меди и 5 *мл* щелочного раствора виннокислого калия-натрия.

Полученную смесь в течение 3 мин. нагревают до кипения и точно 2 мин. кипятят. Затем содержимое колбы охлаждают до 25°, приливают туда раствор йодистого калия (3 *г* в 10 *мл* воды), 25 *мл* раствора серной кислоты и смесь перемешивают. Колбу закрывают пробкой и оставляют в покое 2 мин. Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия из микробюретки с ценой деления 0,02 *мл*. Параллельно ставят контрольный опыт. Определение производят в тех же условиях.

По разнице в титровании проб определяют объем тиосульфата натрия, пошедший на титрование, а затем по таблице Шорля определяют количество глюкозы. Содержание сахаристых веществ в пересчете на глюкозу в процентах вычисляют по формуле

$$x = \frac{a_1 \cdot 100}{a \cdot 1000},$$

где a — навеска пентаэритрита, *г*;

a_1— количество глюкозы по таблице Шорля, *мг*.

Виниловый спирт

Не является мономером в точном смысле этого слова, так как в свободном состоянии не существует, а при возникновении сейчас же изомеризуется в ацетальдегид. Полимер его (поливиниловый спирт) получается косвенно — омылением поливинилацетата. Простые и сложные эфиры винилового спирта — относительно устойчивые соединения.

Виниловый эфир, или винилацетат, является одним из наиболее употребляемых эфиров.

Поливиниловый спирт

$$\left(-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}- \right)_n$$

По внешнему виду — порошок белого цвета. Растворим в горячей воде, гликолях, глицерине, нерастворим в одноатомных низкомолекулярных спиртах.

Температура стеклования 80°, уд. вес 1,293. Стойкий к воздействию масла, бензина и керосина. Образует газонепроницаемые пленки. Содержит 38,64 весовых процентов групп OH. Кислотное число его не должно быть более 10, содержание ацетатных групп не более 3,9% (весовых). Содержание связанной серы не более 0,4%, содержание летучих веществ не более 5%.

Получение. В промышленности поливиниловый спирт получается омылением поливинилацетата в присутствии щелочного или кислого катализатора. Преимущественное применение находит алкоголиз (переэтерификация) в безводном метиловом или этиловом спирте:

$$-\underset{\underset{\displaystyle COCH_3}{|}}{\underset{\displaystyle O}{\underset{|}{CH}}}-CH_2-\left[-\underset{\underset{\displaystyle C-O-CH_3}{|}}{\underset{\displaystyle O}{\underset{|}{CH}}}-CH_2-\right]_{n-2}-\underset{\underset{\displaystyle COCH_3}{|}}{\underset{\displaystyle O}{\underset{|}{CH}}}-CH_2- + nCH_3OH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow -\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\left[-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\right]_{n-2}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2- + n\,CH_3COOCH_3$$

При анализе определяется содержание летучих веществ (высушиванием навески 5 *г* до постоянного веса при 60°); содержание золы (сжиганием и прокалкой в тигле до постоянного веса); растворимость в воде (2 *г* поливинилового спирта и 98 *г* воды нагревают в колбе с обратным холодильником при 80° в течение 8 час. при перемешивании); вязкость в 2%-ном водном растворе (в вискозиметре Боме при 56°); кислотное и эфирное число.

Содержание ацетатных групп определяется следующим путем. В колбу емкостью 200—250 *мл* берут навеску поливинилового спирта 2—2,5 *г*, растворяют в небольшом количестве воды и определяют кислотность, титруя 0,1 н. NaOH в присутствии фенолфталеина. Затем к нейтральной пробе прибавляют 15—20 *мл* полунормального раствора едкого натра и нагревают с обратным холодильником около 2 час. По охлаждении раствора избыток щелочи оттитровывают 0,5 н. HCl в присутствии фенолфталеина. Содержание ацетатных групп определяется по формуле

$$x\% = \frac{(a-b) \cdot 0,0295 \cdot 100}{c},$$

где a — количество *мл* 0,5 н. NaOH;

b — количество *мл* 0,5 н. HCl;

c — навеска поливинилового спирта, *г*;

0,0295— коэффициент, указывающий количество ацетальных групп $(-O-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-O-)$ в *г*, соответствующее 1 *мл* 0,5 н. HCl.

2. Анализ кислот, их ангидридов и эфиров

Органические кислоты характеризуются присутствием карбоксильной группы $-C\begin{smallmatrix} \diagup OH \\ \diagdown\!\!\diagdown O \end{smallmatrix}$ (хотя кислотные свойства соединения не всегда связаны

с присутствием группы COOH). Кислоты классифицируют на группы алифатических и ароматических кислот, каждая из которых подразделяется на одноосновные и многоосновные, насыщенные и ненасыщенные.

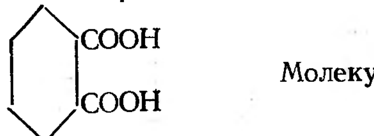
Из числа органических кислот и их ангидридов наибольшее значение в лакокрасочной промышленности имеют следующие:

1. Двухосновные ароматические кислоты, существующие в трех изомерных формах в виде орто-, мета- и парафталевых кислот, а также ангидрид ортофталевой кислоты — фталевый ангидрид.
2. Двухосновные алифатические кислоты: адипиновая и себациновая.
3. Двухосновные ненасыщенные алифатические кислоты-изомеры: малеиновая и фумаровая и их ангидрид — малеиновый.
4. Одноосновные ненасыщенные алифатические кислоты: акриловая и метакриловая и их эфиры.
5. Формальдегид.
6. Одноосновные жирные карбоновые кислоты, входящие главным образом в состав растительных масел (поэтому рассматриваться они будут в разделе масел).

Фталевые кислоты

Все фталевые кислоты могут быть получены окислением изомерных ксилолов и других гомологов бензола, содержащих две боковые цепи.

О-фталевая кислота (обыкновенная фталевая)

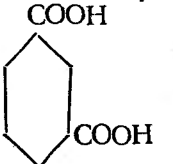


Молекулярный вес = 166,13.

Кристаллизуется в форме ромбических бесцветных кристаллов (в виде листочков). Температура плавления 184°, в запаянных капиллярах 191°, уд. вес=1,593. При плавлении разлагается на воду и фталевый ангидрид. Растворима в горячей воде, спирте, эфире. Нерастворима в хлороформе. Константы диссоциации: $K_1=1\cdot10^{-3}$ (50°); $K_2=4{,}7\cdot10^{-6}$ (25°).

В промышленности фталевая кислота получается окислением нафталина концентрированной серной кислотой в присутствии солей ртути или кислородом воздуха в присутствии катализатора — окислов ванадия.

М-фталевая кислота (изофталевая)

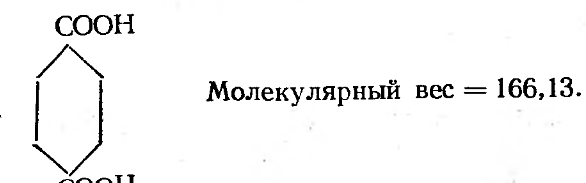


Молекулярный вес = 166,13.

Кристаллизуется в виде тонких игл. Температура плавления 348,5°. Кислота ангидрида не образует. В воде растворяется хуже, чем о-фталевая.

Получается изофталевая кислота окислением метаксилола перманганатом калия.

П-фталевая кислота (терефталевая кислота)



Молекулярный вес = 166,13.

Белый аморфный порошок. Возгоняется, не плавясь, при 300°. Не способна образовать ангидрид. Малорастворима в воде и в спирте (на холоду). Нерастворима в эфире, уксусной кислоте и хлороформе. Растворима в спирте при нагревании и в щелочах. Получается терефталевая кислота при окислении кислородом воздуха п-толуиловой кислоты, исходя из п-ксилола:

$$CH_3C_6H_4CH_3 + 1^1/_2O_2 \rightarrow COOHC_6H_4CH_3 + H_2O; \quad COOHC_6H_4CH_3 + 1^1/_2O_2 \rightarrow COOHC_6H_4COOH + H_2O$$

Качественные реакции. 1. Соли щелочноземельных металлов терефталевой кислоты малорастворимы в воде.

2. О-фталевую кислоту удается отличить от терефталевой по образованию комплексных солей пиридина и меди. Так, 1 *г* о-фталевой кислоты, растворенной в 50 *мл* воды, дает с концентрированным раствором сульфата меди и пиридином осадок не содержащего воды соединения, выпадающего через несколько часов. А терефталевая кислота образует подобный осадок тотчас же.

Определение содержания фталевой кислоты. Около 1,5 *г* тонкоизмельченного препарата взвешивают и помещают в коническую колбу емкостью 250 *мл*. Туда же прибавляют 75 *мл* горячей (освобожденной от CO_2) дистиллированной воды, нагревают до полного растворения препарата, прибавляют 2—3 капли фенолфталеина и горячий раствор титруют 0,5 н. NaOH до появления розового окрашивания.

Содержание фталевой кислоты в процентах вычисляют по формуле

$$x = \frac{v\cdot0{,}041532}{c}\cdot100,$$

где v — объем точно 1 н. NaOH, пошедший на титрование, *мл*;
c — навеска препарата, *г*;
0,041532 — количество фталевой кислоты, соответствующее 1 *мл* точно 0,5 н. NaOH, *г*.

Количественное определение фталевой кислоты в алкидных смолах (определение в виде свинцовой соли). 5—10 *г* исследуемой смолы, растворенной в 20 *мл* бензиново-спиртового раствора (1 : 1), омыляют двойным по объему количеством 2 н. спиртового раствора KOH в течение 6 час. на кипящей водяной бане. Полученное мыло растворяют в воде, отгоняют спирт и бензин, водный раствор подкисляют HCl и в делительной воронке взбалтывают с бензолом с целью промыть таким путем слой бензола водой, а водяной слой — бензолом. Бензол извлекает жирные и смоляные кислоты и неомыляемые вещества.

Водный раствор, содержащий фталевую кислоту, слабо подщелачивают и на холоду смешивают с избытком 1 н. $Pb(CH_3COO)_2$. При этом (благодаря гидролизу) раствор приобретает слабокислую реакцию. Осадок фталата свинца отфильтровывают через бензольный фильтр, несколько раз промывают горячей водой, содержащей немного уксусной кислоты, и сушат в сушильном шкафу. Главную массу осадка снимают с фильтра и помещают в фарфоровую чашку, а фильтр сжигают во взвешенном тигле, куда затем переносят весь осадок и сильно увлажняют его концентрированной H_2SO_4. После выпаривания H_2SO_4 на слабом пламени осадок прокаливают. Из

найденного количества $PbSO_4$ вычисляют содержание исходной фталевой кислоты. 1 *г·моль* $PbSO_4$ соответствует 1 *г·моль* фталевой кислоты.

Полярографический метод определения терефталевой кислоты. Для определения навеску исследуемого продукта (около 1 *г*) помещают в мерную колбу на 50 *мл*, смачивают несколькими каплями воды, добавляют 1—2 капли фенолфталеина и небольшими порциями 0,3—0,5 н. раствор тетраэтиламмонийгидроксила. Нейтрализацию терефталевой кислоты можно проводить при легком нагревании на водяной бане. После полного растворения кислоты содержимое колбы доводят водой до метки. В электролизер помещают 9 *мл* фона (0,5 н. $MgCl_2$ или $CaCl_2$) и 0,5 *мл* анализируемого раствора, перемешивают содержимое электролизера током азота или водорода и полярографируют в интервале напряжений от —1 до —2,2 *в*. Чувствительность гальванометра подбирают в соответствии с содержанием терефталевой кислоты в пробе. После снятия полярограммы в электролизер добавляют 0,5 *мл* стандартного раствора терефталевой кислоты, перемешивают содержимое и вновь полярографируют при тех же условиях. В качестве стандартного раствора используют 0,5 н. раствор терефталевой кислоты, растворенной в тетраэтиламмонийгидроксиле до нейтральной реакции по фенолфталеину. Расчет производят по обычной формуле метода добавок.

Фталевый ангидрид

$C_6H_4(CO)_2O$ Молекулярный вес = 148,11.

Кристаллизуется в виде длинных игл. Температура плавления 131,6°, уд. вес = 1,527, точка кипения 285°. Сублимируется, растворим в бензоле, нерастворим в холодной воде, частично растворим в горячей воде, переходя при этом во фталевую кислоту. Растворим в спирте. Малорастворим в эфире.

Получение. В промышленных условиях фталевый ангидрид в настоящее время получают окислением о-ксилола. Пары углеводорода пропускают при температуре 425—600° над катализатором V_2O_5 на окиси алюминия. Продолжительность контакта 0,01—0,1 сек. Процесс ведут с кипящим слоем катализатора:

$$C_6H_4(CH_3)_2 + 3O_2 \rightarrow C_6H_4(CO)_2O + 3H_2O$$

Для контроля готовый продукт испытывается по цвету, содержанию фталевого ангидрида, температуре плавления, содержанию фталевой кислоты, растворимости в NaOH.

Качественные реакции. 1. При нагревании в сухой пробирке сублимируется без появления на стенках капель воды (отличие от фталевой кислоты).

2. Реакция образования флуоресцеина. Нагревают 0,1 *г* фталевой кислоты (или ангидрида) и резорцина с каплей концентрированной H_2SO_4 в течение 3 мин. при 160°. Сплав растворяют в 2 *мл* 5%-ного раствора NaOH и выливают в 500 *мл* воды. Вследствие образования флуоресцеина появляется интенсивная зеленая флуоресценция (отличие от изомерных фталевых кислот). Но если в смоле присутствует полимеризованное масло, эта реак-

3. Реакция образования фенолфталеина. 1 *г* испытуемой смолы, 2—3 *г* химически чистого фенола и 10 капель концентрированной H_2SO_4 нагревают в пробирке над горелкой, пока сплав не окрасится в оранжевый или коричневый цвет. Охлажденный сплав растворяют в кипящей воде при помешивании и обрабатывают водным раствором едкого натра до слабощелочной реакции. При наличии глифталевой смолы наблюдается фиолетово-розовое окрашивание от фенолфталеина, образующегося при взаимодействии фталевого ангидрида с фенолом.

Количественный анализ. Для определени содержания фталевого ангидрида берут две навески препарата, каждая около 1,2 *г*. Одну навеску растворяют при нагревании в 80 *мл* свежепрокипяченной дистиллированной воды. Раствор охлаждают без доступа углекислоты и титруют раствором едкого натра до щелочной реакции по фенолфталеину.

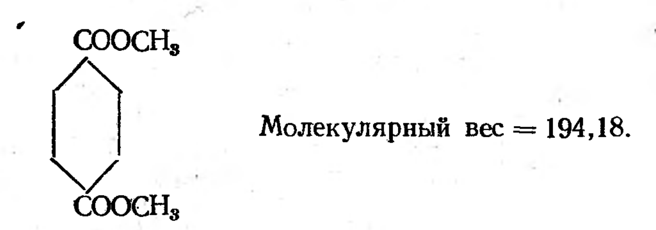
Вторую навеску растворяют в 20 *мл* безводного метилового спирта, нагревают в течение часа до слабого кипения в колбе с обратным холодильником, охлаждают, разбавляют до объема 70 *мл* свежепрокипяченной водой и титруют раствором едкого натра.

Содержание фталевого ангидрида в процентах вычисляют по формуле

$$x = \left(\frac{v}{c} - \frac{v_1}{c_1}\right)\cdot 0{,}07450\cdot 100,$$

где v — объем точно 0,5 н. NaOH, пошедший на титрование кислоты первой навески, *мл*;
v_1 — то же, для второй навески, *мл*;
c — вес первой навески фталевого ангидрида, *г*;
c_1 — вес второй навески фталевого ангидрида, *г*;
0,07450 — количество фталевого ангидрида в *г*, соответствующее 1 *мл* точно 0,5 н. NaOH, если реакция этерификации фталевого ангидрида проходит на 99,4%.

Диметилтерефталат



Белый кристаллический порошок. Температура плавления 140,6°, температура кипения 288°, уд. вес (при 25°) = 1,283. Уд. вес расплава (при 180°) = 1,05. Теплоемкость (при 80—143°) 0,2652·9,31·10^{-4} (*кал/г·град*). Слаборастворим в этиленгликоле и метиловом спирте, хорошо — в хлороформе, диоксане и других растворителях бензольного ряда при повышенной температуре.

Получение. В промышленности получается окислением п-ксилола в две стадии. Первую ведут при 250° и давлении 60 *ат* в присутствии катализаторов — солей кобальта, свинца или марганца — до получения п-толуиловой кислоты. Второю стадию окисления проводят при 180—240° и давле-

нии 40—70 *ат*, применяя в качестве катализаторов ацетат **или** окись свинца с добавлением алифатических альдегидов или кетонов:

$$\underset{\text{п-ксилол}}{CH_3-C_6H_4-CH_3} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{п-толуидиновая кислота}}{CH_3-C_6H_4-COOH} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{терефталевая кислота}}{HOOC-C_6H_4-COOH} \xrightarrow{CH_3OH} \underset{\text{диметилтерефталат}}{CH_3OOC-C_6H_4-COOCH_3}$$

Продукт контролируется по содержанию основного продукта, кислотному числу, температуре плавления, цвету, насыпному весу, золе и примесям.

Определение содержания диметилтерефталата производится по данным температуры кристаллизации и кислотного числа (99,9%-ный диметилтерефталат имеет температуру кристаллизации 140,61—140,69° и кислотное число 0,2).

Малеиновая и фумаровая кислоты

Этилен-1,2-дикарбоновая кислота существует в виде *цис*-формы, соответствующей малеиновой кислоте, способной образовать ангидрид, и *транс*-формы, соответствующей фумаровой кислоте, более устойчивой и не способной образовать свой ангидрид. Малеиновая и фумаровая кислоты при определенных условиях могут превращаться из одной формы в другую.

Фумаровая кислота существует в природе (в растениях) и может быть получена брожением сахаристых веществ под действием ферментов. Малеиновая кислота получается синтетически в виде малеинового ангидрида.

Малеиновая кислота

$$\begin{matrix} H-C-COOH \\ \| \\ H-C-COOH \end{matrix} \qquad \text{Молекулярный вес} = 116{,}07.$$

Бесцветные кристаллы в виде ромбических призм. Растворяется в воде, спирте, эфире. Малорастворима в бензоле. Температура плавления 130°, уд. вес =1,609. При нагревании в вакууме выше 150° переходит в ангидрид. Константы диссоциации: $K_1^{25°}=1{,}15\cdot10^{-2}$, $K_2^{25°}=2{,}6\cdot10^{-7}$.

Качественные реакции. 1. Не очень разбавленный раствор кислоты в воде или сероуглероде в присутствии следов брома на солнечном свету в течение нескольких минут почти количественно переходит в фумаровую кислоту, выпадающую в виде осадка.

2. При нагревании в сухой пробирке, помещенной на кипящую водяную баню, не плавится (отличие от малеинового ангидрида).

Фумаровая кислота

$$\begin{matrix} HOOC-C-H \\ \| \\ H-C-COOH \end{matrix} \qquad \text{Молекулярный вес} = 116{,}07.$$

Белый кристаллический игольчатой формы порошок без запаха. Температура плавления (в запаянном капилляре) 287—288°. Сублимируется при 200°, переходя в малеиновый ангидрид. Малорастворима в большинстве органических растворителей. Уд. вес=1,635. Константы диссоциации: $K_1^{25°}=9{,}3\cdot10^{-4}$; $K_2^{25°}=2{,}9\cdot10^{-5}$.

Качественная реакция. В пробирку с 2 *мл* бромной воды прибавляют пробу фумаровой кислоты и нагревают ее 2 мин. на кипящей водяной бане— окраска бледнеет и исчезает.

Полярографический метод определения малеиновой, фумаровой и фталевой кислот в полиэфирных смолах. При синтезе полиэфирных смол на основе малеинового ангидрида наряду с полиэтерификацией протекает изомеризация малеиновой кислоты в фумаровую. Обычные аналитические методы для раздельного количественного определения изомеров в этом случае непригодны, поэтому используется полярографический. Последний основан на различии электрохимических свойств анализируемых кислот. Он не требует предварительного химического разделения, отличается простотой и малой затратой времени.

Если в смоле наряду с малеиновой и фумаровой кислотами присутствует фталевая кислота, то при соотношении их 1 моль на 1 моль фталевой кислоты они не оказывают существенного влияния на результаты определения последней.

Кроме того, присутствие кислот терефталевой, изофталевой, янтарной, себациновой и адипиновой также не мешает определению фталевой кислоты на фоне 0,2 *М* йодистого тетраметиламмония, подкисленного серной кислотой по конго.

Для раздельного определения малеиновой и фумаровой кислот навеску смолы 0,2—0,4 *г* помещают в коническую колбу с воздушным холодильником и омыляют 30 *мл* 0,5 н. NaOH при нагревании на водяной бане в течение 1—4 час. После омыления содержимое колбы нейтрализуют 0,5 н. HCl по фенолфталеину и переливают в мерную колбу на 100 *мл*.

Для определения малеиновой кислоты аликватную часть (~10 *мл*) помещают в мерную колбу на 25 *мл* и доливают до метки, вводя 0,9—1,0 *мл* аммонийно-аммиачного буферного раствора с pH=8,2 (pH проверяют по стеклянному электроду). Из колбы 10 *мл* смеси переносят в электролизер, добавляют 2 капли 1%-ной желатины и после 15-минутного пропускания водорода, поступающего в электролизер через промывную склянку со свежим аммонийно-аммиачным буферным раствором (pH=8,2), полярографируют на визуальном полярографе (например, ПВ-5 с зеркальным гальванометром). Начинают от —1,0 *в* с насыщенным каломельным электродом. Определяют высоту волны и находят по калибровочной кривой соответствующее ей количество малеиновой кислоты.

Фумаровую кислоту определяют подобным же образом, но с буферным раствором, имеющим pH=9,7 (без прибавления желатины), и полярографируют, начиная от —1,2 *в*.

Содержание кислот определяют по формуле

$$x = \frac{a\cdot25\cdot100}{b},$$

где x — содержание малеиновой (фумаровой) кислоты, %;
a — количество малеиновой (фумаровой) кислоты, найденное по калибровочному графику, *мл*;
25 — множитель для пересчета на разведение;
b — навеска смолы, *г*.

Для построения калибровочного графика готовят стандартные растворы малеиновой и фумаровой кислот со следующими концентрациями: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 и 3,5 *мг* из исходных растворов с титром, равным 1,0 *мг/мл*.

Перед добавлением фона растворы кислот осторожно нейтрализуют (по фенолфталеину) разбавленным аммиаксм, добавляемым по каплям.

Для определения фталевой кислоты из смыленной водной щелочью пробы смолы, находящейся в мерной колбе на 100 *мл*, берут аликватную часть (не более 2,5—5,0 *мл*) и помещают в мерную колбу на 25 *мл*, подкисляют 1—2 каплями концентрированнсй H_2SO_4 (по бумаге конго), добавляют 15 *мл* свежеприготовленного 0,2 *М* раствора йодистого тетраметиламмония, подкисленного серной кислотой по конго, и доливают воду до метки.

Аликватную часть раствора (~10 *мл*) помещают в электролизер и после 15-минутного пропускания водорода полярографируют, начиная с —0,8 *в*. Определяют высоту волны и находят по калибровочнсму графику соответствующее ей количество фталевой кислоты. Содержание фталевой кислоты в смоле рассчитывают по формуле

$$x = \frac{a \cdot 2{,}5 \cdot 100 \cdot 100}{v \cdot b},$$

где x — содержание фталевой кислоты в смоле, %;
a — содержание фталевой кислоты в *г*, найденное по калибровочному графику;
v — объем взятой для анализа аликватной части исходного раствора, *мл*;
b — навеска смолы, *г*.

Малеиновый ангидрид

H—C—CO
   ‖   >O   Молекулярный вес = 98,06.
H—C—CO

Белый кристаллический порошок с довольно резким запахом. Сублимируется. Растворимость в воде ограниченная, хорошо растворим в ряде обычных органических растворителей, плохо — в хлороформе и бензине. Температура плавления 52,8°. Температура кипения 202 — 122° (при остаточном давлении 10 *мм рт. ст.*), уд. вес=1,5. Легко вступает в реакции с соединениями, имеющими сопряженные двойные связи.

Получение. Малеиновый ангидрид получают окислением бензола в паровой фазе, пропуская смесь паров бензола и воздуха над катализатором (V_2O_5):

$$2\,C_6H_6 + 9O_2 \rightarrow 2\,(HC{-}CO)_2O + 4CO_2 + 4H_2O$$

Для контроля продукта определяют содержание малеинового ангидрида (98—96%), температуру плавления его (не ниже 50—48°), количество допустимых нерастворимых в воде примесей (0,1—0,3%).

Качественные реакции. 1. Растворяется в воде с образованием малеиновой кислоты.

2. Раствор малеинового ангидрида в диметиланилине имеет темную оранжево-красную окраску.

Количественный анализ. Для определения малеинового ангидрида около 1,5 *г* препарата вносят в коническую колбу и растворяют в 50 *мл* воды (дистиллированной). Полученный раствор титруют NaOH в присутствии индикатора фенолфталеина. Содержание (в процентах) вычисляют по формуле

$$x = \frac{v \cdot 0{,}04901 \cdot 100}{c},$$

где c — навеска вещества, *г*;
v — объем точно 1 н. NaOH, пошедший на титрование, *мл*;
0,04901 — количество малеинового ангидрида в *г*, соответствующее 1 *мл* точно 1 н. NaOH.

Адипиновая кислота

$HOOC{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$ Молекулярный вес = 146,14.

Белый кристаллический порошок. Сублимируется. Хорошо растворима в спирте. Температура плавления 152—153°. Температура кипения 265° (при остаточном давлении 100 *мм рт. ст.*).

Константы диссоциации: $K_1^{25°}=3{,}76 \cdot 10^{-5}$; $K_2^{25°}=2{,}4 \cdot 10^{-6}$.

Получение. Получают окислением циклогексанола (при 55—65°) 62%-ной азотной кислотой (взятой в избытке):

$$C_6H_{11}OH \xrightarrow{HNO_3} HOOC{-}(CH_2)_4{-}COOH$$

Для контроля качества продукта производят испытания по следующим показателям: температура плавления (не ниже 150°); содержание азотной кислоты (не более 0,1%); влажность (не более 1%); содержание щавелевой кислоты (не более 0,15%).

Качественные реакции. В сухую пробирку вносят несколько миллиграммов препарата и двойное количество резорцина, прибавляют 2 капли концентрированной H_2SO_4 и осторожно нагревают до тех пор, пока смесь не окрасится в красно-коричневый цвет. Охлаждают, прибавляют несколько капель воды и затем водный раствор NaOH до щелочной реакции. После этого разбавляют водой до 20—30 *мл* — образуется фиолетово-красная окраска.

Идентификация адипиновой кислоты производится по температуре плавления в капилляре, кислотному числу и данным элементарного анализа.

Себациновая кислота

$HOOC{-}(CH_2)_8{-}COOH$ Молекулярный вес = 202,24.

Белые кристаллы в виде листочков. Растворимость в холодной воде незначительна, при нагревании улучшается. Легко растворима в спирте и эфире. Температура плавления 134,5°, температура кипения 352,3° (температура разложения 250° при остаточном давлении 20 *мм рт. ст.*). Константы диссоциации: $K_1^{25°}=2{,}6 \cdot 10^{-5}$; $K_2^{100°}=2{,}6 \cdot 10^{-6}$.

Получение. Синтез себациновой кислоты производится пирогенетическим расщеплением касторового масла при сплавлении с щелочами

$$CH_3(CH_2)_5CHOHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH \xrightarrow[t<200^\circ]{}$$

$$\longrightarrow CH_3(CH_2)_5COCH_3 + CH_2OH(CH_2)_8COOH \xrightarrow[t>200^\circ]{}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{октанол-2}}{CH_3(CH_2)_5CHOHCH_3} + COOH(CH_2)_8COOH$$

Продукт контролируется по температуре плавления (не ниже 130°), коэффициенту нейтрализации (не ниже 540 в пересчете на сухое), влажности (не больше 1%).

Идентификация себациновой кислоты производится по температуре плавления, кислотному числу и данным элементарного анализа.

Акриловая кислота (этиленкарбоновая)

$CH_2{=}CH{-}COOH$ Молекулярный вес = 72,06.

Впервые получена в 1830 г. Кляусом.

Бесцветная жидкость с острым раздражающим запахом. Температура кипения 141°; температура плавления 14°; $d_4^{20}=1{,}0487$; $n_D^{20}=1{,}4210$. Смешивается с водой в любых соотношениях. В органических растворителях растворяется неограниченно.

Получение. Прямой синтез акриловой кислоты из ацетилена, окиси углерода и воды в присутствии тетракарбонила никеля применяют редко. Чаще подвергают метилметакрилат переэтерификации муравьиной кислотой в присутствии концентрированной H_2SO_4 (так как ее эфиры в этом случае имеют низкие температуры кипения и легко отгоняются непосредственно при переэтерификации, сдвигая равновесие в нужном направлении):

$$CH_2{=}CH{-}COOCH_3 + HCOOH \xrightarrow[{[H^+]}]{} CH_2{=}CH{-}COOH + HCOOCH_3$$

Акриловую кислоту можно идентифицировать, получая ее нерастворимую ртутную соль, кристаллы которой имеют характерную форму.

Для количественного определения акриловой кислоты ее можно оттитровать бромом, причем присоединение брома к акриловой кислоте идет примерно со скоростью в 100 раз меньшей, чем присоединение брома к стиролу.

Метакриловая кислота (пропиленкарбоновая-2)

$$CH_2{=}C(CH_3){-}COOH$$ Молекулярный вес = 86,09.

Бесцветная жидкость с острым раздражающим запахом. Температура кипения 161°, температура плавления 15°; $d_4^{20}=1{,}0153$; $n_D^{20}=1{,}43143$. Смешивается только с горячей водой. В органических растворителях растворяется неограниченно.

Получение. Получают дегидратацией ацетонциангидрина с одновременным его омылением путем нагревания с концентрированной или слегка разбавленной H_2SO_4 в присутствии соли двухвалентной меди или порошкообразной меди в качестве стабилизатора:

$$CH_3{-}C(CH_3)(OH){-}CN \xrightarrow[H_2SO_4]{130-140^\circ} CH_2{=}C(CH_3){-}CO{-}NH_2 \xrightarrow[H_2SO_4]{H_2O} CH_2{=}C(CH_3){-}COOH$$

Качественные реакции. 1. Обесцвечивает раствор брома в четыреххлористом углероде.

2. Водный раствор метакриловой кислоты или ее солей обесцвечивает раствор $KMnO_4$.

Метилакрилат

$CH_2{=}CH{-}COOCH_3$ Молекулярный вес = 86,09.

Бесцветная прозрачная жидкость. Температура кипения 80,3°; $n_D^{18}=1{,}4117$; $d_4^{20}=0{,}9735$.

В воде растворяется плохо, в обычных растворителях хорошо. Токсичен.

Получение. Наилучший промышленный способ получения метилакрилата — так называемый стехиометрический способ, когда присоединение окиси углерода и спирта к ацетилену осуществляется при атмосферном давлении и температуре 30—40°. Реакцию ведут в эквимолекулярном соотношении с тетракарбанилом никеля, являющимся источником окиси углерода, и в присутствии водного раствора минеральной или органической кислоты (например, HCl):

$$4CH{\equiv}CH + Ni(CO)_4 + 4HOR + 2HCl \rightarrow NiCl_2 + H_2 + 4CH_2{=}CH{-}COOR$$

Количественное определение производится по методу анализа йодного числа в жирах.

Анализируемое вещество после взвешивания растворяется в четыреххлористом углероде, смешивается с точным количеством реактива (50 *мл*) и с 2,5%-ным раствором ацетата ртути в уксусной кислоте (20 *мл*). После 16 час. стояния препарата в колбе с пришлифованной пробкой к нему прибавляют избыток водного раствора йодистого калия 10%-ной концентрации, разбавляют дистиллированной водой до 100 *мл* и титруют раствором гипосульфита натрия (индикатор крахмал).

Метилметакрилат

$$CH_2{=}C(CH_3){-}COOCH_3$$ Молекулярный вес = 100,11.

Бесцветная прозрачная жидкость. Температура кипения 101°; температура затвердевания —48°; $n_D^{20}=1{,}4162$; $d_4^{20}=0{,}945$.

Малорастворим в воде, не растворяется в формальдегиде, гликоле, глицерине. Температура воспламенения 10°, пары образуют с воздухом взрывоопасную смесь.

Получение. В промышленности метакрилаты получают путем дегидратации и алкоголиза ацетонциангидрина в две стадии:

I. Сначала ацетонциангидрин концентрированной серной кислотой превращают в метакриламид, при этом в начале реакции поддерживают температуру 60°, а в конце смесь быстро нагревают до 128°.

II. Смесь переводят в аппарат, снабженный обратным холодильником и мешалкой, и приливают к ней избыток спирта, например метанол, с такой скоростью, чтобы температура не превышала 80°

$$CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle OH}{C}}-CN \xrightarrow[H_2SO_4]{60^\circ} CH_2=\overset{\displaystyle CH_3}{C}-CO-NH_2 \xrightarrow[[H^+]]{R-OH} CH_2=\overset{\displaystyle CH_3}{C}-COOR$$

Исходный ацетонциангидрин получают из ацетона и цианистого водорода в присутствии основных катализаторов:

$$(CH_3)_2C=O + HCN \underset{[HO^-]}{\rightleftarrows} (CH_3)_2C(OH)CN$$

Количественное определение. Содержание мономера устанавливают косвенным определением бромного числа по бромид-броматному методу.

Определение содержания метилметакрилата. Навеску эфира 0,6—0,7 *г* вносят в колбу, в которую предварительно вводится 25 *мл* водного 0,5 н. NaOH. Содержимое колбы взбалтывают в течение 15 мин. и оттитровывают 0,5 н. HCl в присутствии фенолфталеина. Параллельно проводят контрольный опыт. Расчет содержания эфира (в процентах) производят по формуле

$$x = \frac{(a-b)\cdot K\cdot 0{,}05\cdot 100}{c},$$

где a — количество *мл* 0,5 н. HCl, пошедшее на титрование;
b — количество *мл* 0,5 н. HCl, пошедшее на титрование контрольной пробы;
0,05 — количество эфира метакриловой кислоты в *г*, соответствующее 1 *мл* 0,5 н. KOH;
K — коэффициент нормальности;
c — навеска эфира, *г*.

Определение содержания метилметакриловой кислоты. 25 *мл* испытуемого эфира пипеткой помещают в коническую колбу емкостью 100 *мл*, куда прибавляют 25 *мл* нейтрального этилового спирта и 3 капли фенолфталеина. Содержимое колбы хорошо перемешивают и титруют 0,01 н. NaOH до появления розовой окраски, не исчезающей в течение 20 сек. Количество метилметакриловой кислоты в процентах вычисляется по формуле

$$x = \frac{a\cdot K\cdot 0{,}00086\cdot 100}{25}\cdot d,$$

где a — объем точно 0,01 н. NaOH, пошедший на титрование, *мл*;
d — уд. вес испытуемого эфира;
0,00086 — количество *г* метакриловой кислоты, соответствующее 1 *мл* точно 0,01 н. NaOH.
K — поправка на титр;
25 — объем испытуемого эфира, *мл*.

Формальдегид (муравьиный альдегид)

$$H_2C=O \qquad \text{Молекулярный вес} = 30{,}023.$$

Формальдегид при комнатной температуре — газ; температура плавления —92,5°, температура кипения —21°, хорошо растворим в воде.

Водные растворы формальдегида, известные под названием формалина, могут содержать до 55% формальдегида и различное количество метилового спирта. Формальдегид смешивается со спиртом в любых соотношениях.

При выпаривании или при свободном испарении выпадает аморфный полимер формальдегида состава $(CH_2O)_n\cdot xH_2O$. Метиловый спирт замедляет процесс выпадения осадка. Под влиянием серной кислоты из водных растворов выделяется кристаллический полиоксиметилен (триоксиметилен). Газообразный формальдегид легко полимеризуется с образованием параформальдегида.

Получение. В промышленности формальдегид получают неполным окислением метана и его гомологов или каталитическим окислением метилового спирта в газовой фазе кислородом воздуха при 500—600°

$CH_3OH + {}^1/_2 O_2 \rightarrow HCHO + H_2O + 38$ *ккал* (катализатором служит медь или серебро).

Качественная реакция. К 1 *мл* разбавленного водой формалина добавляют каплю раствора резорцина и эту смесь выливают по стенке в наклонную пробирку, содержащую 2—3 *мл* концентрированной H_2SO_4. На границе слоев жидкостей появляется красно-фиолетовое кольцо, а через некоторое время в водном слое над кольцом образуется белый осадок, постепенно переходящий в красновато-фиолетовый.

Формалин технический (водный раствор формальдегида)

Прозрачная бесцветная жидкость, содержит формальдегида 40%, метилового спирта 7—12%. Для контроля продукт проверяют по содержанию формальдегида, метилового спирта, нелетучих веществ, кислот и железа.

Определение содержания формальдегида. 50 *мл* раствора сернистокислого натрия нейтрализуют серной кислотой в присутствии фенолфталеина до слабо-розовой окраски и к раствору прибавляют точно 3 *мл* испытуемого формалина. Образовавшийся в результате реакции едкий натр титруют раствором серной кислоты до слабо-розовой окраски.

Содержание формальдегида в 100 *мл* формалина в граммах вычисляют по формуле

$$x = \frac{v\cdot 0{,}03\cdot 100}{3},$$

где v — объем точно 1 н. H_2SO_4, пошедший на титрование образовавшегося едкого натра, *мл*;
0,03 — количество формальдегида, соответствующее 1 *мл* точно 1 н. H_2SO_4, *г*.

Содержание метилового спирта определяется по таблицам Ауэрбаха и Диттмара.

Жирные кислоты и масла

Растительные жиры — масла — по химическому составу представляют собой глицериды, т. е. сложные эфиры трехатомного спирта — глицерина — и разнообразных одноосновных кислот жирного ряда. Получают масла прессованием или экстракцией из семян растений.

В естественных жирах встречаются исключительно триглицериды; моно- и диглицериды встречаются как продукты распада в маслах, изменившихся при долгом хранении или высыхании. Кислоты, входящие в состав масел, могут быть насыщенными и ненасыщенными с одной, двумя, тремя и более двойными связями. Высыхающие масла, которые находят примене-

Таблица 2

Строение и свойства основных жирных кислот растительных масел

Жирные кислоты	Строение	Состояние	Молекулярный вес	Удельный вес	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Йодное число	Число нейтрализации
Миристиновая	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	Твердая	228,3	0,8584 (80°)	53,6	196,5 (15 *мм*)	—	246,1
Пальмитиновая . . .	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	Бесцветные кристаллы	256,4	0,8530 (62°)	62,6	215 (15 *мм*)	—	219,1
Стеариновая	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	Твердая	284,5	0,8386 (80°)	—71	232 (15 *мм*)	—	197,5
Олеиновая	$CH_3(CH_2)_7CH = CH — (CH_2)_7COOH$	Жидкость, застывающая при 4°	282,4	0,898 (15°)	14	213 (13 *мм*)	89,9	198,2
Линолевая	$CH_3(CH_2)_4CH = CH — CH_2 — CH = = CH(CH_2)_7COOH$	Жидкость, застывающая при —18°	280,4	0,9806 (14°)	—5	193—194 (7 *мм*)	181	200,06
Линоленовая	$CH_3CH_2CH = CH — CH_2 — CH = CH — — CH_2 — CH = CH — (CH_2)_7COOH$	Жидкость	278	0,9046 (20°)	—11	—	269—278	201,5
Рациноловая	$CH_3(CH_2)_5CHOH — CH_2 — CH = CH(CH_2)_7COOH$	Жидкость	298,4	0,9496 (15°)	4,5	226 (10 *мм*)	85,3	188,3
Элеостеариновая . .	$CH_3(CH_2)_3CH = CHCH = CHCH = = CH — (CH_2)_7COOH$	Жидкость	278,4	—	48—71 (α β)	—	273,5	201,5

основано на различной растворимости их свинцовых солей. 1,0—1,5 *г* жирных кислот, выделенных из жира, растворяют в стакане в 50 *мл* 95%-ного горячего спирта и приливают к ним раствор 1,5 *г* ацетата свинца в 50 *мл* 95%-ного спирта. Смеси дают медленно охладиться и оставляют на ночь при температуре 15°. За это время оседают свинцовые соли твердых кислот. Делают пробы на полноту осаждения кислот. Прозрачный раствор не должен давать осадка после прибавления нескольких миллилитров раствора ацетата свинца. Осадок отфильтровывают и промывают 95%-ным спиртом до тех пор, пока фильтрат не будет давать лишь слабую муть при разбавлении водой. Затем осадок смывают 100 *мл* спирта обратно в стакан. Для очистки свинцовых солей их нагревают до кипения с 0,5 *мл* уксусной кислоты, охлаждают, фильтруют и промывают 95%-ным спиртом. Фильтр вновь переносят в стакан, разлагают свинцовые соли разбавленной азотной кислотой, добавляют этиловый эфир и переносят всю смесь без потерь в делительную воронку. Эфирный раствор жирных кислот промывают водой до нейтральной реакции по метилоранжу, высушивают над безводным сульфатом натрия и после фильтрования отгоняют эфир. Вес осадка равен количеству твердых жирных кислот, содержащихся во взятой навеске. Все спиртовые фильтраты собирают вместе, отгоняют спирт, остаток разлагают разбавленной азотной кислотой и извлекают кислоты эфиром, высушивают, отгоняют эфир и остаток взвешивают. Он представляет собой присутствовавшие в навеске жидкие кислоты.

Содержание ненасыщенных кислот, находящихся в смеси с насыщенными, вычисляют на основании йодного, водородного или роданового чисел.

Водородным числом называют стократное процентное весовое количество водорода, поглощаемое непредельным соединением при его каталитическом гидрировании.

Родан присоединяется по месту двойных связей ненасыщенных соединений, но характер его присоединения отличается от присоединения галоидов: а) ненасыщенные жирные кислоты, имеющие одну двойную связь (олеиновая, рицинолевая и т. д.), родан насыщает полностью; б) у кислот с двумя двойными связями (линолевая) он насыщает одну из двух связей; в) у кислот с тремя двойными связями (линоленовая) он насыщает две двойные связи.

Сочетая анализ йодного числа, роданового числа и зная количество насыщенных кислот, определяют содержание кислот различной степени ненасыщенности.

Родановым числом называют количество родана, поглощаемое 100 *г* масла. Оно выражается эквивалентным количеством йода.

3. Анализ фенолов

Фенолами называют такие гидроксилсодержащие ароматические соединения, в которых водородный атом бензольного ядра замещен на гидроксильную группу.

Из числа фенолов для синтеза пленкообразующих наибольшее значение имеют:

1. Одноатомные фенолы (фенол, крезолы, ксиленолы).
2. Многоатомные фенолы (**гидрохинон, дифенилолпропан**).

Фенол (оксибензол, или карболовая кислота)



Молекулярный вес =94,11.

Бесцветные кристаллы, иглы или сплавленная кристаллическая масса белого цвета с характерным запахом. Под действием света и воздуха постепенно розовеет.

Температура плавления 40,9°, температура кипения 182,2°; 100,1° (40 *мм*); $d_4^{45}=1,054$; $n_D^{45}=1,54027$.

Растворим в бензоле, в растворах щелочей, малорастворим в бензине, нерастворим в растворах углекислых солей и щелочных металлов. Константа диссоциации $K^{25°}=1,3\cdot 10^{-10}$.

Получение. В настоящее время промышленное значение имеют четыре способа синтеза фенола: из бензола через бензолсульфокислоту, гидролиз хлорбензола под давлением, парофазный каталитический гидролиз хлорбензола и получение совместно с ацетоном через изопропилбензол. Последний способ наиболее выгодный:

$$C_6H_6 \xrightarrow{CH_2=CH-CH_3} C_6H_5-CH(CH_3)_2 \xrightarrow{O_2} C_6H_5-C(CH_3)_2-O-OH \xrightarrow{H_2SO_4}$$

бензол; изопропилбензол; гидроперекись кумола

$$\longrightarrow C_6H_5OH + CH_3-CO-CH_3$$

фенол; ацетон

Контролируемый продукт испытывают на содержание фенола, температуру затвердевания, растворимость в воде, содержание смолистых и нелетучих веществ.

Качественная реакция. К водному раствору фенола прибавляют несколько капель разбавленного раствора $FeCl_3$. При этом появляется фиолетовая окраска.

Количественный анализ. Для определения содержания фенола около 0,7 *г* фенола взвешивают в стаканчике с пришлифованной крышкой и растворяют в небольшом количестве воды в мерной колбе емкостью 250 *мл*. Затем 25 *мл* перемешанного раствора помещают в коническую колбу емкостью 0,5—0,75 *л* (с притертой пробкой). Из бюретки в колбу прибавляют 50 *мл* раствора бромид-бромата, 10 *мл* раствора серной кислоты и, закрыв колбу, содержимое перемешивают до образования осадка и осветления раствора над ним. Затем через 15 мин. в тот же раствор быстро добавляют 5 *мл* йодистого калия. После этого все вновь перемешивают и раствор титруют серноватистокислым натрием с добавлением индикатора — крахмала.

Содержание фенола в процентах вычисляют по формуле

$$x=\frac{(v-v_1)\cdot 0,0015685\cdot 1000}{c}=\frac{(v-v_1)\cdot 1,5685}{c},$$

где v — объем точно 0,1 н. раствора бромид-бромата, *мл*;
v_1 — объем точно 0,1 н. $Na_2S_2O_3$, пошедший на титрование, *мл*;
c — навеска испытуемого фенола, *г*;
0,0015685 — количество фенола в *г*, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора бромид-бромата.

Крезолы (оксипроизводные толуола или метилфенолы)

Молекулярный вес = 108,1.

Крезолы	Формула	Свойства: внешний вид	температура плавления, °С	температура кипения, °С	уд. вес	коэффициент преломления
М-крезол	OH, CH_3	Слабо-желтоватая жидкость с фенольным запахом	11,96	202,7—138 (100 *мм*)	1,038 (15°)	1,54318 (15°)
О-крезол	OH, CH_3	Бесцветная жидкость или кристаллы с запахом фенола	30,8	191,1—127,4 (100 *мм*)	1,0273 (41°)	1,5372 (40°)
П-крезол	OH, CH_3	Бесцветные кристаллы с фенольным запахом	34,8	201,9	1,0179 (41°)	1,53115 (41°)
Трикрезол	—	—	—	До 190 не более 5%; до 210 не менее 95%	1,03—1,05	—

Все крезолы смешиваются со спиртом и эфиром. М- и п-крезолы растворяются в щелочах и образуют с водяным паром летучие смеси. Температура вспышки о-крезола 81—86°. Трикрезол должен содержать м-крезол в пределах 40—50%, воды 1,5%, нейтральных масел 1—1,5%.

Трикрезол каменноугольный получается путем ректификации сырых фенолов каменноугольной смолы и представляет собой смесь орто-, пара- и метакрезолов.

Продукт контролируется по удельному весу, содержанию воды, нейтральных масел, м-крезола и количеству отгона.

Качественные реакции. 1. М-крезол с раствором $FeCl_3$ дает устойчивую красно-фиолетовую окраску (отличие от о-крезола).

2. О-крезол в водном растворе при добавлении разбавленного раствора $FeCl_3$ окрашивается в темно-фиолетовый цвет, быстро переходящий в зеленый и через минуту в грязно-желтый.

3. О-крезол малорастворим в водном аммиаке (отличие от фенола).

4. П-крезол с раствором $FeCl_3$ дает чистую устойчивую темно-синюю окраску.

Определение содержания м-крезола. В круглодонную колбу емкостью 300 *мл* отвешивают 200 *г* испытуемого трикрезола и с помощью трехшарикового дефлегматора дистиллируют его, собирая отдельные фракции.

В коническую колбу емкостью 1 *л* наливают 15 *мл* серной кислоты и около 10 *г* точно взвешенного продукта из фракции, кипящей выше 190°.

Содержимое колбы сульфируют при 100° в течение часа. Продукт сульфирования охлаждают до температуры 18° и осторожно приливают к нему 90 *мл* азотной кислоты (в вытяжном шкафу).

После окончания реакции содержимое колбы нагревают на водяной бане 1 час и затем количественно выливают в фарфоровую чашку, куда предварительно помещают 40 *мл* дистиллированной воды. Образовавшиеся кристаллы тринитрометакрезола фильтруют, промывают и сушат в предварительно взвешенной посуде при температуре 65—70° до постоянного веса. Содержание метакрезола в процентах вычисляют по формуле

$$x = \frac{c_2 \cdot c_3 \cdot 100}{1,74 \cdot 200 \cdot c_1},$$

где c_1 — навеска сульфируемого трикрезола, *г*;
c_2 — вес полученного тринитрометакрезола, *г*;
c_3 — вес всей фракции, кипящей выше 190°, *г*;
1,74 — эмпирический коэффициент Рашига;
200 — первоначальная навеска трикрезола, *г*.

Ксиленолы (оксипроизводные ксилолов)

Молекулярный вес = 122,16.

Ксиленолы получаются при ректификации сырых фенолов из смол низко- или высокотемпературного коксования, из смеси продуктов коксования (фенолов) с продуктами полукоксования и из смол, полученных при газификации.

Количественный анализ. Уд. вес 1,01—1,03, содержание влаги 3,0%, пиридиновых оснований не более 0,3—0,6%, нейтральных масел не более 2,5—3,5%. Определение удельного веса при 20° производится ареометром, содержание влаги определяется по методу Дина и Старка.

О содержании ксиленола судят по удельному весу, пределам кипения и содержанию 1, 3, 5 изомера, выкипающего в пределах 203—225°.

Для определения пределов кипения в стандартную колбу вводят 100 *мл* испытуемого ксиленола. Прибор собирают следующим образом. Колбу закрепляют в штативе вертикально, к отводной трубке колбы присоединяют воздушный холодильник посредством корковой пробки таким образом, чтобы отводная трубка колбы выступала из холодильника на 100 *мм*.

Скорость отгонки 4—5 *мл* в минуту. Отсчет температуры ведут так, чтобы верхний уровень ртутного резервуара термометра совпадал с нижней стенкой отводной трубки колбы.

Результат разгонки выражают в объемных процентах на взятый продукт. Количество полученного отгона отмечают в тот момент, когда столбик ртути касается соответствующего деления термометра; это показывает, что нужная температура достигнута. При отсчете температур вводят следующие поправки:

а) на неточность термометра (согласно его паспорту);
б) на барометрическое давление $\Delta t = 0,00012(760 - P)(273 + t_1)$;
в) на высоту выступающего столбика ртути термометра по формуле

$$\Delta t = 0,00016\,h\,(t_1 - t_2),$$

где h — высота столбика ртути, выступающего над пробкой в градусах шкалы термометра;
t_1 — температура погона в °С;
t_2 — температура воздуха вблизи середины столбика ртути над пробкой, измеренная вторым термометром, в °С;
P — фактическое барометрическое давление в *мм рт. ст.*

Ксиленолы	Формула	Свойства: форма кристаллов	температура плавления, °С	температура кипения, °С	растворимость	Характерная реакция
Вицинальный о-ксиленол	CH_3, CH_3, OH	Иглы из воды или разбавленного спирта	75	218	—	С хлоридом железа дает сине-фиолетовую окраску
Асимметричный о-ксиленол	CH_3, CH_3, OH	Иглы из воды	62,5	225	—	—
Вицинальный м-ксиленол	CH_3, OH, CH_3	Листочки или плоские иглы	47—49	203	—	—
Асимметричный м-ксиленол	CH_3, CH_3, OH	Иглы	25—26	211,5	Трудно растворим в воде	При действии хлорида железа окрашивается в синий цвет, с нитритом Na и щелочью при нагревании — в желтоватый
Симметричный м-ксиленол	CH_3, OH, CH_3	Иглы из воды	64	219,5	Сублимируется	При действии нитрита Na и щелочи при нагревании окрашивается в желтоватый цвет
П-ксиленол	CH_3, OH, CH_3	Моноклинные призматические кристаллы из смеси спирт-эфир	74,5	211,5	Сублимируется; растворим в спирте, эфире	

Поправка на выступающий столбик прибавляется к отсчету наблюдаемой температуры.

Поправка на барометрическое давление прибавляется к отсчету наблюдаемой температуры, если барометрическое давление меньше 760 *мм*, и вычитается, если давление больше 760 *мм*.

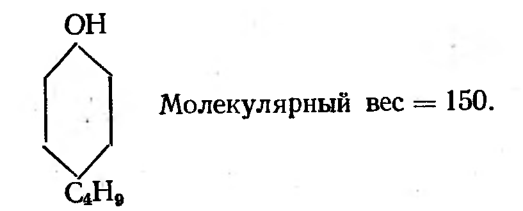
Определение содержания 1, 3, 5 изомера. В химический стакан емкостью 100 $см^3$ отвешивают 20 *г* испытуемого ксиленола, предварительно отогнанного от воды и низших фенолов, туда же приливают 20 *г* серной кислоты (уд. вес=1,84) и полученную теплую смесь размешивают стеклянной палочкой до однородности. Затем смесь нагревают в термостате 3 час. при температуре 103—105°. После 3 час. сульфирования смесь сульфокислот переводят в круглодонную колбу емкостью 0,5 *л*, туда же вводят горячую дистиллированную воду, израсходованную на споласкивание стакана, и смесь разбавляют 40—60 *мл* дистиллированной воды, так чтобы температура кипения смеси была близка к 100° (при этом гидролиз не идет). Затем колбу с одной стороны соединяют с парообразователем и с другой — с прямым холодильником и производят перегонку с острым паром. Полученный дистиллят охлаждают до —5°, после чего отфильтровывают выпавшие кристаллы 1, 3, 5 изомера через предварительно взвешенный фильтр и сушат их до постоянного веса. Затем изомер из раствора трижды экстрагируют эфиром, отгоняют эфир и взвешивают 1, 3, 5 ксиленол.

Процентное содержание 1, 3, 5 изомера определяют по формуле

$$x = \frac{(p - p_1)\cdot 5\cdot 100}{80},$$

где p — вес отфильтрованных кристаллов, *г*;
p_1 — вес извлеченных эфиром кристаллов, *г*;
5, 80 — коэффициенты для пересчета на 100 *г* испытуемого изомера ксиленола.

П-третичный бутилфенол



Молекулярный вес = 150.

Кристаллическое вещество серо-розового цвета. Температура плавления 98—99°, температура кипения 236—238°, хорошо растворяется в спирте. В холодной воде практически не растворяется.

Получение. При алкилировании фенола олефинами в присутствии минеральных кислот, фтористого бора, безводного хлористого алюминия получают алкилфенолы. Так, например, алкилирование фенола изобутиленом при температуре 50° приводит к образованию о-трет-бутилфенола, изомеризующегося в п-трет-бутилфенол при нагревании реакционной массы до 150°:

$$C_6H_5OH + CH_2{=}C(CH_3)_2 \xrightarrow{50^\circ} o\text{-}(CH_3)_3C{-}C_6H_4OH \xrightarrow{150^\circ} n\text{-}(CH_3)_3C{-}C_6H_4OH.$$

Готовый продукт контролируется по влажности (не более 5%), температуре плавления (не менее 90°), зольности (не более 0,05%), пределам кипения (215—240°), отсутствию содержания свинца и никеля.

Идентификация бутилфенола производится по температуре плавления (капиллярным методом). Содержание влаги определяется по прибору Дина и Старка.

Дифенилолпропан (диоксидифенилдиметилметан)

$$HO{-}C_6H_4{-}C(CH_3)_2{-}C_6H_4{-}OH$$

Молекулярный вес = 228,27.

Однородный кристаллический продукт от розового до серого цвета. Температура плавления 143°.

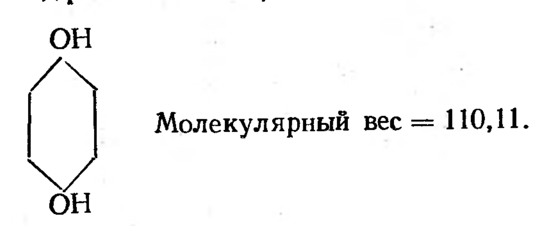
Получение. Получается при взаимодействии ацетона и фенола в среде концентрированной серной кислоты:

$$2C_6H_5OH + CH_3COCH_3 \xrightarrow{H_2SO_4} HO{-}C_6H_4{-}C(CH_3)_2{-}C_6H_4{-}OH + H_2O$$

Для контроля продукт испытывается по следующим показателям: влажность (не более 3%), содержание фенола (не более 0,5%), температура плавления (не ниже 141°), реакция водной вытяжки (нейтральная), содержание аммонийных солей (не более 0,02%) и нерастворимых в ацетоне веществ (не более чем в типовом образце).

Содержание влаги определяется по прибору Дина и Старка, содержание фенола — бромид-броматным методом. Температура плавления определяется в капилляре.

Гидрохинон (п-диоксибензол)



Молекулярный вес = 110,11.

Бесцветные или серовато-белые кристаллы. Растворим в воде (особенно хорошо в горячей), спирте и эфире. Температура плавления 170°, температура кипения 285° (730 *мм*). уд. вес=1,332. Сублимируется без разложения ниже температуры плавления.

Получение. Гидрохинон получают из ацетилена и окиси углерода, нагревая их под давлением при высокой температуре в присутствии катализаторов:

$$2CH{\equiv}CH + 3CO + H_2O \rightarrow n\,HOC_6H_4OH + CO_2.$$

Контролируемый продукт испытывают на содержание гидрохинона, температуру плавления, оптическую плотность водного раствора.

Качественная реакция. К 0,1 *г* гидрохинона, растворенного в 3 *мл* воды, постепенно добавляют 2—3 *мл* 10%-ного раствора хлорного железа — выпадают зеленые иглы хингидрона.

Для определения содержания гидрохинона взвешивают около 0,1 *г* препарата, растворяют в 100 *мл* дистиллированной воды, добавляют 5 *мл* раствора серной кислоты (1 : 1), 3 капли дифениламина и титруют 0,05 н. раствором соли церия (сернокислой, окисной или аммоний-сернокислой) до перехода постепенно нарастающей желтой окраски раствора в серо-зеленую. Процентное содержание гидрохинона определяется по формуле

$$x = \frac{v \cdot 0,00275 \cdot 100}{c},$$

где v — объем точно 0,5 н. раствора соли церия, пошедший на титрование, *мл*;

c — навеска гидрохинона, *г*;

0,00275 — количество гидрохинона в *г*, соответствующее 1 *мл* точно 0,5 н. раствора соли церия.

4. Анализ азотсодержащих соединений

Из азотсодержащих соединений наибольшее значение для синтеза пленкообразующих имеют: 1) мочевина; 2) меламин (амид циануровой кислоты); 3) акрилонитрил (нитрил акриловой кислоты); 4) гексаметилендиамин; 5) толуилендиизоцианат.

Мочевина (карбамид)

$$NH_2\text{—}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\text{—}NH_2$$ Молекулярный вес = 60,06.

Бесцветные кристаллы. При нагревании выше температуры плавления разлагается. Температура плавления 132,7°, уд. вес=1,335. Растворяется в воде, метиловом спирте. Почти нерастворима в эфире, хлороформе, жидком аммиаке.

Получение. В промышленности мочевину из аммиака и двуокиси углерода синтезируют под высоким давлением. Синтез протекает в две стадии:

$$1.\quad 2NH_3 + CO_2 \xrightleftharpoons{\text{давление около 200 } am} NH_2\text{—}COONH_4 + 38\ \textit{ккал}$$

карбамат аммония

$$2.\quad NH_2\text{—}COONH_4 \xrightleftharpoons{170-180°} NH_2\text{—}CO\text{—}NH_2 + H_2O - 680\ \textit{ккал}$$

реакция идет в жидкой фазе

Качественные реакции. 1. При подкислении водных растворов мочевины, содержащих $NaNO_2$, выделяется азот. 2. К концентрированному раствору мочевины приливают по каплям при перемешивании азотную кислоту (уд. вес=1,4)—из раствора начинает выпадать кристаллический осадок труднорастворимого нитрата мочевины $CH_4ON_2HNO_3$.

Для контроля продукт испытывается по содержанию азота, железа, аммиака, сульфатов, биурета, золы, нерастворимых в воде веществ, влаги.

Количественное определение мочевины сводится к определению азота по Кьельдалю или по его видоизмененному методу. (Видоизменение заключается в прибавлении небольшого количества меди и сульфата калия для ускорения разложения.)

Определение содержания мочевины. В плоскодонную колбу из химически стойкого стекла емкостью 200 *мл* количественно вносят около 1 *г* вещества и прибавляют к нему 3—4 *мл* серной кислоты (уд. вес 1,830 — 1,835). Содержимое колбы перемешивают и нагревают до прекращения бурного выделения углекислоты, затем нагрев увеличивают до полного выделения углекислоты, о чем судят по появлению белых паров серной кислоты. После этого колбу охлаждают, добавляют в нее 60 *мл* воды и несколько капилляров. Колбу закрывают пробкой с капельной воронкой и брызгоуловителем, соединенным с холодильником.

Через капельную воронку в колбу прибавляют 50 *мл* 20%-ного раствора едкого натра и отгоняют 70 *мл* жидкости в приемник с предварительно нанесенной на нем меткой, соответствующей объему 120 *мл*, содержащий 50 *мл* 1 н. H_2SO_4 и 2 капли раствора метилового красного.

Конец трубки холодильника должен быть слегка погружен в раствор серной кислоты в приемнике.

Избыток кислоты оттитровывают 1 н. NaOH. Содержание мочевины (x) в процентах вычисляют по формуле

$$x = \frac{(50 - v) \cdot 0,03003 \cdot 100}{c},$$

где 50 — объем точно 1 н. H_2SO_4, *мл*;

v — объем точно 1 н. NaOH, пошедший на титрование, *мл*;

c — навеска вещества, *г*;

0,03003 — количество мочевины в *г*, соответствующее 1 *мл* точно 1 н. H_2SO_4.

Меламин (триамид циануровой кислоты)

(структурная формула: кольцо C₃N₃ с тремя группами NH_2)

NH_2 | C; N, N; H_2N—C, C—NH_2; N

амино-форма

Молекулярный вес = 126,13.

Белое кристаллическое вещество. Температура плавления 354°. При осторожном нагревании сублимируется, при сильном нагревании разлагается. Частично растворим в горячей воде и нерастворим в этиловом спирте. Слабое основание. Для контроля продукт проверяют на содержание меламина, влаги и нерастворимых в воде веществ.

Получение. В промышленности меламин получают из дициандиамида или цианамида кальция (нагреванием дициандиамида под давлением 10—100 *ат* и при 100—400° в присутствии свободного аммиака).

Количественное определение. Объемный метод. После отделения на фильтре Шотта нерастворимых веществ к фильтрату от навески меламина 0,4—0,5 *г*, растворенной в горячей дистиллированной воде в течение 30 мин. и охлажденной до комнатной температуры, добавляют смешанный индикатор (диметиловый желтый + метиленовый голубой) и титруют 0,1 н. HCl до изменения окраски от зеленой через серую до фиолетовой и сравнивают

с контрольной пробой. При этом 1 моль меламина присоединяет 1 моль соляной кислоты. Вычисление производят по формуле

$$\% \text{ меламина} = \frac{(a-b)\cdot 0{,}0126095\cdot 100}{g},$$

где a — количество *мл* 0,1 н. HCl, израсходованное на титрование навески;
b — количество *мл* 0,1 н. HCl, израсходованное на титрование контрольной пробы;
g — навеска меламина в *г* (без нерастворимых веществ);
0,0126095 — количество меламина, соответствующее 1 *мл* 0,1 н. HCl.

Для определения содержания меламина 1 *г* испытуемого продукта, растертого в тонкий порошок, взвешивают и количественно переносят в стакан емкостью 500 *мл*. Содержимое растворяют в 30 *мл* горячей (почти кипящей) воды в течение 20 мин. Раствор охлаждают и фильтруют через фарфоровую воронку. Фильтр с осадком пятикратно промывают водой порциями по 10 *мл*. Затем фильтрат и промывные воды переводят в мерную колбу емкостью 500 *мл*, доливают до метки водой и перемешивают. Пипеткой отбирают 50 *мл* раствора, переносят в стакан емкостью 500 *мл* и добавляют 5 *мл* ледяной уксусной кислоты. Затем раствор разбавляют кипящей водой до 200 *мл* (по метке) и приливают тонкой струей (без перемешивания) пикриновую кислоту до момента образования первых кристаллов пикрата. Затем стакан помещают в холодную воду и дают пикрату кристаллизоваться (без перемешивания), после чего через 10 мин. приливают раствор пикриновой кислоты до метки 400 *мл* (всего 200 *мл* пикриновой кислоты). Жидкость с осадком перемешивают, охлаждают до 20°, выдерживают 1—1,5 час. и затем осадок фильтруют через предварительно взвешенный фильтр-тигель с фильтрующей пластинкой № 1 или 2. Осадок промывают 3—4 раза небольшими порциями насыщенного раствора пикрата меламина. Тигель с осадком сушат в термостате при температуре 105—110° до постоянного веса. Процентное содержание меламина находят по формуле

$$x = \frac{(c_1 + 0{,}0022)\cdot 355\cdot 100}{c\cdot(100-M)},$$

где c_1 — вес осадка пикрата меламина, *г*;
c — навеска меламина, *г*;
0,0022 — растворимость пикрата меламина при 20° в 100 *мл* жидкости;
355 — множитель для перевода веса пикрата на вес меламина;
M — содержание влаги, %.

Акрилонитрил (винилцианид)

$CH_2{=}CH{-}CN$ Молекулярный вес = 53,06.

Бесцветная подвижная жидкость со слабым запахом. Температура кипения 78,5°; температура плавления —82°, $n_D^{20}=1{,}3911$; $d_4^{20}=0{,}8060$. С водой и некоторыми органическими жидкостями образует бинарные азеотропные смеси. С органическими растворителями смешивается в любых соотношениях. С воздухом образует взрывоопасную смесь (максимально допустимая концентрация 0,043 *мг/л*). Эта смесь в парах с равным количеством CCl_4 является негорючей. Токсичен. Вызывает небольшую коррозию железа.

Получение. В промышленности получают двумя основными способами: 1) дегидратацией этиленциангидрина и 2) прямым присоединением цианистого водорода к ацетилену:

$$CH{\equiv}CH + HCN \xrightarrow{\text{катализатор}} CH_2{=}CH{-}CN$$

Этиленциангидрин получают из окиси этилена и цианистого водорода в присутствии диэтиламина и едкого натра при температуре 55° и в присутствии воды. Процесс протекает с положительным тепловым эффектом.

$$\underset{\diagdown O \diagup}{H_2C - CH_2} + HCN \xrightarrow[(C_2H_5)_2NH + NaOH]{55^\circ} HO{-}CH_2{-}CH_2{-}CN$$

Дегидратацию этиленциангидрина проводят как в жидкой, так и в газовой фазе.

В первом случае в реакторе с мешалкой и колонкой с дефлегматором этиленциангидрин нагревают с карбонатом магния (10 вес. %) до температуры 170—235° или дегидратируют в среде инертного высококипящего растворителя.

Дегидратацию в газовой фазе ведут на окиси Al при температуре 250—300° и на силикагеле при температуре 350—400°.

Количественное определение проводят методом Кьельдаля или методом гидролиза.

Потенциометрический метод определения акрилонитрила с помощью сульфита натрия состоит в следующем.

Навеску 1 *г* высушенного хлористым кальцием и перегнанного акрилонитрила вносят в запаянной ампуле в мерную колбу емкостью 250 *мл*, приливают 25 *мл* диоксана, очищенного перегонкой над натрием, и 25 *мл* 0,5 н. Na_2SO_3. Ампулу разбивают стеклянной палочкой и палочку смывают раствором сульфита натрия. Колбу доливают до метки 0,5 н. Na_2SO_3, содержимое перемешивают и через 5 мин. выделившуюся щелочь потенциометрически титруют 0,1 н. HCl.

Для каждого определения берут пипеткой 25 *мл* раствора, вносят в широкий стакан емкостью 100 *мл*, добавляют 10 *мл* дистиллированной воды. Стакан устанавливают так, чтобы электроды были полностью погружены в жидкость. Для установления постоянного значения разности потенциалов перед началом титрования анализируемый раствор перемешивают стеклянной механической мешалкой, затем приступают к титрованию. Раствор 0,1 н. HCl приливают порциями по 1 *мл*, а в конце титрования по каплям. После каждого добавления кислоты раствор тщательно перемешивают в течение 2—3 мин., затем измеряют потенциал. Титрование заканчивают после смещения потенциала на 1—2 *мл*, что соответствует максимальному значению потенциала при данной концентрации.

1 *мл* 0,1 н. HCl соответствует 5,306 *мг* акрило-нитрила.

2,4-толуилендиизоцианат

$C_6H_3(CH_3)(N{=}CO)_2$ (CH₃ в положении 1, N=CO в положениях 2 и 4) Молекулярный вес = 174,15.

При температуре выше 22° прозрачная жидкость слабо-желтого цвета с сильным запахом, раздражающе действует на кожу.

Получение. Толуилендиамин в инертном растворителе (о-дихлорбензоле), нагретый до 110°, подается в раствор фосгена в том же растворителе, нагретом до 50° (при соотношении 1 моль толуилендиамина на 1 моль фосгена). Затем смесь в среде азота нагревается до 160° и фосген пропускают до соотношения 2 моля на 1 моль амина для завершения реакции.

Готовый продукт контролируется по внешнему виду, цвету по йодометрической шкале, содержанию продукта (не ниже 98%), содержанию хлоридов в пересчете на хлор ион (не более 0,002%).

Для определения содержания толуилендиизоцианата в коническую колбу с притертой пробкой на 250 *мл* отмеривают точно 20 *мл* 0,2 н. раствора амина и закрывают пробкой.

В сухой, взвешенный на аналитических весах бюкс емкостью 2—3 *мл* с тщательно пришлифованной крышкой сухой пипеткой вносят около 0,2 *г* (8—9 капель) анализируемого вещества. По разности весов определяют навеску.

Осторожно приоткрыв крышку, бюкс с навеской помещают в колбу с раствором 0,2 н. диэтиламина (или дибутиламина, или пиперидина) в количестве 20 *мл* и закрывают ее пробкой. Содержимое колбы осторожно перемешивают и дают стоять 20 мин. при работе с диэтиламином и пиперидином и 50 мин. — при работе с дибутиламином. Затем при работе с диэтиламином приливают 40 *мл* 0,1 н. HCl, перемешивают, приливают 150 *мл* изопропилового спирта, 6—7 капель раствора бромфенола синего и титруют 0,1 н. NaOH до синего окрашивания раствора. Параллельно проверяется контрольная проба с теми же реактивами и в таком же объеме, как при титровании пробы, но без анализируемого продукта.

Процентное содержание рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(a-b)\cdot K\cdot 0{,}0087\cdot 100}{c},$$

где *a* — объем 0,1 н. NaOH, израсходованный на титрование избытка кислоты в контрольной пробе, *мл*;

b — объем 0,1 н. NaOH, израсходованный на титрование избытка кислоты в пробе, *мл*;

K — поправочный коэффициент к 0,1 н. NaOH;

0,0087 — количество толуилендиизоцианата в *г*, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. NaOH;

c — навеска продукта, *г*.

При этом протекают следующие реакции:

$$CH_3C_6H_3(NCO)(N{=}C{=}O) + NH(C_2H_5)_2 \longrightarrow CH_3C_6H_3(NCO)(HN{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}N(C_2H_5)_2)$$

1. Избыток диэтиламина реагирует с HCl.

$$(C_2H_5)_2NH + HCl \rightarrow (C_2H_5)_2NH\cdot HCl$$

2. Свободная HCl оттитровывается щелочью.

1,6-гексаметилендиамин

$H_2N—CH_2(CH_2)_4—CH_2—NH_2$ Молекулярный вес = 116,2.

Твердое кристаллическое вещество от белого до желтого цвета. Температура плавления 42°, температура кипения 196°. Обладает большой токсичностью.

Получение. Гексаметилендиамин получают взаимодействием адипиновой кислоты с аммиаком в две стадии.

I. При пропускании паров кислоты и аммиака над фосфатом бария при 320—380° образуется адипонитрил:

$$HOOC—(CH_2)_4—COOH \xrightarrow{2NH_3} NH_4OOC—(CH_2)_4COONH_4 \xrightarrow{-H_2O}$$

$$\rightarrow \underset{\text{диамид}}{H_2N—CO—(CH_2)_4—CO—NH_2} \xrightarrow{-2H_2O} \underset{\text{адипонитрил}}{N{\equiv}C—(CH_2)_4—C{\equiv}N}$$

II. Восстановлением адипонитрила при давлении 20 *ат* и 160° получают гексаметилендиамин:

$$N{\equiv}C—(CH_2)_4—C{\equiv}N + 4H_2 \rightarrow H_2N—CH_2—(CH_2)_4—CH_2—NH_2$$

Для контроля продукт испытывается по следующим показателям: температура застывания (не ниже 38,5°), аминное число (не ниже 98%).

Температура застывания определяется по температурному скачку в результате выделения скрытой теплоты застывания.

Определение аминного числа. Метод основан на нейтрализации аминов соляной кислотой. На аналитических весах взвешивают колбу с 100 *мл* дистиллированной воды. Берут навеску гексаметилендиамина—ректификата около 1 *г*. Добавляют к содержимому колбы 2—3 капли метилоранжа. Титруют 0,5 н. HCl до перехода желтой окраски в оранжево-желтую.

Расчет (в процентах) производится по формуле

$$x = \frac{B\cdot K\cdot 58{,}07\cdot 100}{1000\cdot 2H} = \frac{B\cdot K\cdot 2{,}903}{H},$$

где *B* — количество *мл* кислоты, пошедшее на титрование испытуемой пробы;

K — поправочный коэффициент к титру 0,5 н. HCl;

2,903 — переходный коэффициент;

H — навеска, *г*.

5. Анализ непредельных углеводородов и их производных

Наибольшее значение из числа непредельных углеводородов и их производных в синтезе пленкообразующих имеют следующие соединения:

1. Бутадиен (дивинил) — углеводород с двумя этиленовыми связями.
2. Стирол (фенилэтилен) — простейший ароматический углеводород с этиленовой связью.
3. Поливиниловый спирт — полимер неустойчивого простейшего ненасыщенного винилового спирта (см. стр. 26).
4. Винилацетат — эфир винилового спирта.
5. Хлористый винил (монохлорэтилен) — иногалоидное производное этилена.
6. Хлористый винилиден (несимметричный дихлорэтилен).

Стирол (фенилэтилен)

$C_6H_5CH{=}CH_2$ Молекулярный вес = 104,14.

Сильно преломляющая свет жидкость с характерным запахом.

Температура плавления —33°, температура кипения 145,2°; 44,6° (20 *мм*), d_4^{20}=0,9074, n_D^{20}=1,5449.

Получение. Основным промышленным методом получения стирола является способ дегидрирования этилбензола, которое проводится при высокой температуре и низком парциальном давлении этилбензола и разбавлении его водяным паром:

$$C_6H_5CH_2CH_3 \rightleftarrows C_6H_5CH{=}CH_2 + H_2.$$

Этилбензол получают каталитически алкилированием бензола этиленом в жидкой фазе в присутствии хлористого алюминия при температуре 85° и давлении 1 *ат*.

Качественная реакция. Присутствие стирола определяется по образованию мути при смешении 1—2 *мл* исследуемого мономера с 10 *мл* сухого химически чистого метилового спирта в пробирке и энергичном встряхивании в течение нескольких секунд.

Количественное определение. Содержание стирола может быть определено титрованием бромид-броматным раствором. 0,2—0,25 *г* стирола вносят в колбу с притертой пробкой емкостью 250—300 $см^3$ и приливают из бюретки 30—35 $см^3$ раствора Кауфмана (перегнанный метиловый спирт смешивают с избытком бромистого натрия, предварительно высушенного при 130°; на 100 *г* спирта берут 13—14 *г* бромистого натрия). Раствор фильтруют, прибавляют 1,5 $см^3$ брома на 1 *л* и оставляют в покое на 12—15 дней, в течение которых титр раствора практически не меняется. Титр устанавливают следующим путем. 20 $см^3$ 10%-ного йодистого калия разбавляют равным количеством воды и выделившийся йод оттитровывают 0,1 н. $Na_2S_2O_3$. Смесь взбалтывают и оставляют стоять в течение 5—10 мин. После этого прибавляют 10—15 $см^3$ 10%-ного раствора йодистого калия и столько же воды, перемешивают и спустя 5—10 мин. оттитровывают выделившийся йод 0,1 н. $Na_2S_2O_3$, приливая к концу титрования раствор крахмала в качестве индикатора. Расчет (в процентах) производят по формуле

$$x = \frac{(a-b)\cdot 0{,}0052\cdot 100}{g},$$

где a — количество *мл* раствора Кауфмана, соответствующее 0,1 н. $Na_2S_2O_3$, участвующему в реакции;
b — количество *мл* 0,1 н. $Na_2S_2O_3$, пошедшее на титрование избытка реактива;
g — навеска стирола, *г*;
0,0052 — количество стирола в *г*, соответствующее 1 *мл* 0,1 н. $Na_2S_2O_3$.

Бутадиен 1,3

$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ Молекулярный вес = 54,09.

Бесцветный газ с неприятным запахом. Температура кипения —4,5°, температура плавления —108,9°; n_D^{-25}=1,4293; уд. вес=0,6274. С воздухом образует взрывоопасную смесь (при 2,07—11,32 объемных процентах). В воде не растворяется, плохо растворяется в метаноле и спирте. Хорошо растворяется в бензоле, эфире, хлороформе, четыреххлористом углероде. Слабо токсичен.

Получение. В промышленном производстве получают дегидрогенизацией бутана или бутенов и другими методами. Дегидрогенизация ведется при высокой температуре в присутствии катализаторов (боксит, окиси и гидроокиси бария и стронция, препарированные для предотвращения действия на них пара):

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{-H_2} \left| \begin{matrix} CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \\ CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 \end{matrix} \right| \xrightarrow{-H_2}$$

$$\rightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

Количественное определение. Наиболее быстрым и точным методом является метод, основанный на реакции бутадиена с малеиновым ангидридом.

Хлористый винил (хлористый этилен, или хлорэтен)

$CH_2{=}CH{-}Cl$ Молекулярный вес = 62,5.

Бесцветный газ с приятным эфирным запахом. Легко воспламеняется, с воздухом образует взрывоопасную смесь. Температура плавления —153,7°, температура кипения —13,8°, d^{-72}=0,853, d^{-19}=0,969. Плохо растворяется в воде, хорошо растворяется в органических растворителях.

Получение возможно путем реакции ацетилена с хлористым водородом в жидкой фазе, либо контактным методом в газовой фазе:

$$CH{\equiv}CH + HCl \rightarrow CH_2{=}CHCl + 26\ ккал/моль.$$

Катализатор содержит безводный хлористый барий или хлористый висмут.

Качественная реакция. Для установления чистоты мономера определяют его плотность (в жидкой фазе) на весах Мора. Пользуясь дистилляционной колонкой со стеклянными шариками, производят разгонку и строят кривую разгонки.

Винилиденхлорид (хлористый винилиден)

$CH_2{=}CCl_2$ Молекулярный вес = 96,95.

Бесцветная жидкость, обладающая слабым характерным запахом. Температура плавления —122,5°; температура кипения 31,8°; n_D^{20}=1,4246; d_4^{20}=1,2129. Пары образуют с воздухом взрывоопасную смесь. Токсичен, как бензол. Температура вспышки —11°. Удельная теплоемкость 0,277 *кал/г·град*. Теплота испарения 6,603 *ккал/моль*. Теплота полимеризации 14 *ккал/моль*. Диэлектрическая постоянная 4,77.

Получение. В промышленности хлористый винилиден получают из трихлорэтана путем отщепления молекулы галогеноводорода в жидкой фазе при действии щелочей или известкового молока и слегка повышенной температуре. Катализатором может служить хлорная медь на пемзе:

$$Cl{-}CH_2{-}CHCl_2 \xrightarrow{KOH} CH_2{=}CCl_2 \xleftarrow[Ca(OH)_2]{90°} Cl{-}CH_2{-}CHCl_2.$$

Второй способ получения — термическое дегидрогалогенирование в газовой фазе при температуре около 400°.

Качественная реакция. 1—2 *мг* тонко измельченного материала в 1 *мл* свежеперегнанного пиридина нагревают. После охлаждения раствора добавляют 0,5 *мл* насыщенного раствора едкого кали в метаноле и наблюдают окраску. Появляющееся темно-коричневое до черного окрашивание свидетельствует о присутствии хлористого винилидена в полимере.

Количественное определение. Хлористый винилиден определяется по удельному весу, температуре начала и конца кипения (соответственно 28 и 35°) и количеству фракций (в вес. %), отгоняемых в пределах 28—30° (не более 1,5) и 30—35° (не менее 94,5). Нерастворимый остаток —2,5%.

Винилацетат

$CH_2{=}CHOOCCH_3$ Молекулярный вес = 86,05.

Винилацетат — бесцветная жидкость. Температура кипения 73°. Температура плавления —100,2°, $n_D^{20}=1{,}3953$; $d_4^{20}=0{,}9342$.

В воде растворяется плохо, в органических растворителях хорошо. С водой и некоторыми органическими жидкостями образует тройные смеси.

Получение. Получается винилированием уксусной кислоты ацетиленом:

$$CH_3{-}COOH + CH{\equiv}CH \xrightarrow[{[Hg^{2+}]}]{40-60^\circ} CH_3{-}COO{-}CH{=}CH_2$$

Качественная реакция. Капля анализируемого продукта нагревается в течение 6 мин. с небольшим количеством сублимированного резорцина и 5 каплями концентрированной серной кислоты до 130°. Расплавленную массу подщелачивают едким натром. Присутствие винилацетата проявляется в фиолетовой окраске.

Содержание винилацетата определяют следующим путем: около 0,5 *г* испытуемого вещества отвешивают в стаканчик емкостью 25 *мл*, снабженный притертой пробкой, и приливают 15 *мл* ксилола. Смесь помещают в полулитровую мерную колбу и доливают водой до метки при встряхивании. Затем отбирают пипеткой 10 *мл* раствора, помещают его в коническую колбу емкостью 250 *мл* с притертой пробкой и приливают 20 *мл* бромной воды, содержащей 16 *г* брома в 1 *л*. После 15-минутного стояния закрытой колбы туда приливают 20 *мл* 10%-ного раствора йодистого калия и смесь сильно взбалтывают. Через 5 мин. добавляют 3—4 капли 1%-ного раствора крахмала и оттитровывают выделившийся йод 0,1 н. $Na_2S_2O_3$. Одновременно проводится контрольный опыт. Процентное содержание винилацетата определяют по формуле

$$x = \frac{(a-b)\cdot F\cdot 0{,}004\cdot 500\cdot 100}{10\cdot c},$$

где *a* — количество *мл* 0,1 н. $Na_2S_2O_3$, пошедшее на титрование при контрольном опыте;
b — количество *мл* того же раствора, пошедшее на титрование анализируемого раствора;
F — коэффициент нормальности 0,1 н. $Na_2S_2O_3$;
0,004 — количество винилацетата в *г*, соответствующее 1 *мл* 0,1 н. $Na_2S_2O_3$;
c — навеска винилацетата, *г*.

6. Анализ перекисных соединений и вспомогательных материалов

При синтезе пленкообразующих веществ большое значение имеют различные соединения, применяемые как катализаторы, инициаторы, ингибиторы, эмульгаторы и т. п.

Наиболее часто для указанных целей применяются: 1) перекись бензоила, 2) неозон Д, 3) поверхностноактивные вещества ОП-7 и ОП-10.

Перекись бензоила

$C_6H_5{-}\underset{\|}{\overset{}{C}}{-}O{-}O{-}\underset{\|}{C}{-}C_6H_5$ (C=O, C=O) Молекулярный вес = 242,22.

Белый мелкокристаллический порошок с очень слабым запахом. Малорастворима в воде, лучше — в спирте. Растворима в эфире, ацетоне, хлороформе, бензоле. При нагревании взрывается. Температура плавления 103—106° (с разложением).

Получение. Перекись бензоила получается при действии хлористого бензоила на перекись натрия:

$$2C_6H_5COCl + Na_2O_2 \rightarrow (C_6H_5CO)_2O_2 + 2NaCl.$$

Исходным продуктом при этом является бензойная кислота, получаемая из толуола непосредственным окислением или хлорированием с последующим омылением.

Для контроля готовый продукт — перекись бензоила — испытывается на содержание влаги (не более 20—35%), содержание перекиси в сухом продукте (не ниже 96%) и температуру плавления (не ниже 98°).

Качественная реакция. При прибавлении разбавленной H_2SO_4 и KJ и легком подогревании выделяется свободный йод, придающий раствору бурую окраску.

Определение содержания перекиси бензоила. Навеску сухой измельченной перекиси бензоила 0,2—0,3 *г* растворяют в 25 *мл* ацетона. Приливают 15 *мл* 10%-ного раствора KJ и выделившийся йод оттитровывают гипосульфитом до исчезновения желтой окраски (без индикатора).

Содержание перекиси бензоила в процентах вычисляют по формуле

$$x = \frac{a\cdot K\cdot 0{,}012104\cdot 100}{b},$$

где *a* — количество *мл* 0,1 н. $Na_2S_2O_3$, пошедшее на титрование;
K — коэффициент нормальности 0,1 н. $Na_2S_2O_3$;
0,012104 — эквивалент перекиси бензоила (для нормального раствора);
b — навеска перекиси бензоила, *г*.

Ацетон используют свежеприготовленный (перегнанный).

Определение влажности. Навеску перекиси бензоила 3—4 *г*, взятую в бюксе, высушивают в сушильном шкафу при 60° до постоянного веса. Содержание влаги вычисляют по формуле

$$\%\ \text{влаги} = \frac{a\cdot 100}{b},$$

где *a* — потеря в весе перекиси бензоила, *г*;
b — навеска перекиси бензоила, *г*.

Гидроперекись изопропилбензола (гидроперекись кумола)

$C_6H_5{-}C(CH_3)_2{-}O{-}OH$ Молекулярный вес = 152,19.

Прозрачная маслянистая жидкость желтого цвета. Коэффициент рефракции 1,5235. Содержание чистой гидроперекиси — в пределах 85%.

Получение. Изопропилбензол получают алкилированием бензола пропиленом (в качестве катализатора применяют безводный $AlCl_3$, H_2SO_4, H_3PO_4 и др.)

$$C_6H_6 + CH_2{=}CH{-}CH_3 \rightarrow C_6H_5{-}CH(CH_3)_2 \xrightarrow[110-130^\circ]{O_2} C_6H_5{-}C(CH_3)_2{-}O{-}OH$$

изопропилбензол

и затем окисляют в гидроперекись кислородом воздуха в присутствии катализаторов ($CaCO_3$, соли Fe, Co, Ni).

Для контроля готовый продукт проверяют по цвету, коэффициенту рефракции (не ниже 1,5235), содержанию гидроперекиси (не ниже 85%).

Определение процентного содержания гидроперекиси проводят йодометрическим методом, который основан на восстановлении гидроперекиси изопропилбензола йодистым калием и на количественном определении расхода последнего, согласно уравнениям:

$$C_6H_5{-}C(CH_3)_2{-}O{-}OH + 2KJ + 2CH_3COOH \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5{-}C(CH_3)_2{-}OH + J_2 + H_2O + 2CH_3COOK$$

$$2Na_2S_2O_3 + J_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaJ.$$

Неозон Д (N-фенил-β-нафтиламин)

$C_{10}H_7{-}NHC_6H_5$ Молекулярный вес = 219,1.

Тонкодисперсный порошок от светло-серого до светло-коричневого цвета. Температура плавления 104°.

Получение. Неозон Д получают взаимодействием анилина и β-нафтола. Неозон применяется в виде антиоксиданта.

При контроле продукт испытывается на содержание β-нафтола (не более 0,6%), анилина (отсутствие), влажность (не более 0,3%), зольность (не более 0,4%), температуру плавления (не ниже 104°), дисперсность (остаток после просева на сите с 1600 отверстиями на 1 *см*² — не более 0,3%).

Определение содержания β-нафтола. Навеску неозона около 10 *г*, взятую с точностью до 0,01 *г*, помещают в стакан емкостью 250 *мл*, приливают 100 *мл* 2,5%-ного раствора едкого натра и нагревают при помешивании в течение 30 мин. на водяной бане. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают 200—300 *мл* горячей воды. Фильтрат и промывные воды переводят в толстостенный стакан емкостью 1000 *мл*. Охлаждают, нейтрализуют уксусной кислотой до слабокислой реакции, прибавляют 30 *мл* раствора кальцинированной соды (10 *г* в 100 *мл* воды) и при температуре не выше 3° смешивают с 0,1 н. раствором солянокислого бензолдиазония.

Раствор испытывают на фильтровальной бумаге с индикаторами: Аш-кислотой (1%-ный раствор кислоты в 5%-ном растворе соды) и бензолдиазонием. Выдержка для первого и второго индикаторов 3—5 мин. Среднее из двух показаний расхода 0,1 н. раствора солянокислого бензолдиазония с первым и вторым индикаторами считается за истинный расход соли диазония. Содержание β-нафтола в процентах определяют по формуле

$$x = \frac{1{,}44 \cdot b \cdot 100}{a},$$

где a — навеска неозона, *г*;

b — расход 0,1 н. раствора бензолдиазония, *мл*.

Определение анилина. Около 10 *г* неозона взбалтывают с 30 *мл* воды, нагревают на водяной бане до 60° и отфильтровывают. К 5 *мл* фильтрата прибавляют 7 *мл* насыщенного раствора хлорной извести. В случае присутствия анилина фильтрат окрашивается в фиолетовый цвет.

Определение содержания нерастворимых веществ. Навеску неозона около 5 *г* сжигают в платиновом тигле. После озоления содержимое тигля обрабатывают 10 *мл* разбавленной (1 : 1) соляной кислоты (уд. вес 1,89) и упаривают досуха на водяной бане. Обработку соляной кислотой повторяют 2—3 раза. К остатку добавляют 0,5 *мл* соляной кислоты и 10—15 *мл* воды, хорошо перемешивают стеклянной палочкой и фильтруют через фильтр-стакан № 2.

Осадок на фильтре промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион хлора и сушат при 105—110° до постоянного веса.

Поверхностноактивные вещества ОП-7 и ОП-10

$$R{-}C_6H_4{-}O{-}(CH_2{-}CH_2O)_n{-}CH_2CH_2OH; \quad R_2C_6H_3{-}O{-}(CH_2{-}CH_2O)_n{-}CH_2CH_2OH$$

где R — алкильный остаток, содержащий 9—10 атомов углерода;

n=6—7 (в среднем) для вещества ОП-7;

n=10 (в среднем) для вещества ОП-10.

По внешнему виду это маслообразные жидкости или пасты от светло-желтого до светло-коричневого цвета.

pH водного раствора концентрации 10 *г/л* равен 6—8. Поверхностное натяжение (в *дин/см*) водного раствора с содержанием поверхностноактивного вещества 5 *г/л* для ОП-7=35; для ОП-10=37.

Получение. Вещества ОП-7 и ОП-10 получаются при обработке моно- и диалкилфенолов окисью этилена.

Для контроля продукт проверяют по величине pH раствора, поверхностному натяжению водного раствора, содержанию влаги.

Количественное определение. pH раствора определяется при помощи потенциометра или сравнением окраски испытуемого раствора со шкалой цветности универсального индикатора.

Поверхностное натяжение определяется при помощи сталагмометра согласно методике ГОСТа.

7. Анализ смол

В лакокрасочной промышленности наряду с синтетическими полимерами используется ряд смол природного происхождения.

Из числа природных смол наибольшее значение имеют канифоль и шеллак, причем канифоль, как правило, подвергается дополнительной переработке. Однако эти виды смол все больше вытесняются синтетическими. Основные свойства природных смол приведены в табл. 3.

Битуминозные материалы делят на 1) битумы, 2) пиробитумы, 3) дегти, 4) пеки.

В лакокрасочной промышленности используются главным образом две первые группы.

Битумы

Испытываются на пенетрацию, вязкость, фракционный состав, температуру размягчения, растворимость, потерю в весе, содержание водорастворимых соединений, кислот, щелочей, время разложения остатка, зольность.

Определение состава битумов. Точную навеску смолы 2—3 *г* экстрагируют в аппарате Сокслета бензолом. Из раствора отгоняют максимальное количество бензола (до объема 5—10 *мл*) и остаток переносят в большую коническую колбу. Если количество бензола превысит 10 *мл*, его избыток отгоняют.

В охлажденный раствор вводят 40-кратное количество петролейного эфира (уд. вес 0,642). При этом выделяется черно-бурый осадок асфальтенов. Содержимому колбы дают отстояться сутки, после чего фильтруют через взвешенный фильтр. Осадок на фильтре промывают небольшим количеством петролейного эфира. Фильтр с осадком переносят в бюкс и просушивают 5—20 мин. при 60°, а затем до постоянного веса при 95—100°.

Таблица 3

Основные свойства природных смол

Смолы	Кислотное число	Число омыления	Эфирное масло	Йодное число	Температура плавления, °C	Удельный вес при 15°	Коэффициент рефракции
Даммар	20—55	30—60	9—17	50—70	75—100	1,031—1,05	1,540
Канифоль:							
а) живичная	159—171	169—179	—	172—204	65—76	—	—
б) экстракционная	149—155	158—165	—	144—170	54—61	—	—
Янтарь	14—97	87—140	—	—	352—384	1,05—1,096	1,532
Мастикс	50—75	70—85	25—40	60—130	95—120	1,04—1,07	1,5039—1,55
Шеллак	44—67	145—213	135—190	5—25	110—120	1,14—1,036	1,548

Количество асфальтенов вычисляют в процентах к исходной навеске.

Раствор масел и смол (в петролейном эфире) отгоняют на водяной бане до минимального объема. Остаток переносят во взвешенную фарфоровую чашку и окончательно выпаривают на водяной бане до исчезновения запаха растворителей. Далее продукт высушивают при 60—70° до постоянного веса и определяют весовое количество его.

Для разделения компонентов в ту же чашку вносят 5—7 *мл* бензола, растворяют масла и смолы, всыпают 10-кратное количество адсорбента (асканит и т. д.), после чего содержимое чашки тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Затем бензол при перемешивании осторожно выпаривают до сухой массы, после чего в патрон из фильтровальной бумаги берут точную навеску полученной смеси. Патрон помещают в аппарат Сокслета, и масла экстрагируют петролейным эфиром. Цвет экстракта должен быть светло-желтым.

Из раствора масел на водяной бане целиком отгоняют петролейный эфир. Масла просушивают при 60—70° и определяют их количество, которое вычисляют в процентах к исходной навеске битума. Затем в тот же аппарат Сокслета заливают бензол для экстракции смол. Экстракцию прекращают, когда раствор в сифонной части аппарата станет бесцветным. Дальнейшее определение смол ведут так же, как и определение масел.

Оставшаяся в начале анализа в патроне твердая часть, которая содержит карбены, карбоиды и минеральные примеси, экстрагируется хлороформом. При этом в раствор переходят карбены. Из раствора карбенов отгоняют растворитель и количество их определяют взвешиванием.

Количество карбоидов определяют по разности из общего веса: (патрон + минеральная часть) — (зола).

Определение соединяемости асфальта с маслом. В три фарфоровых стакана емкостью по 250 *мл* берут 3 навески:

5 *г* асфальта и 5 *г* льняного сырого масла (или слабополимеризованного)
5 *г* асфальта и 10 *г* льняного сырого масла (или слабополимеризованного)
10 *г* асфальта и 5 *г* льняного сырого масла (или слабополимеризованного)

Нагревают каждый стакан 15 мин. на асбестовой сетке до 280° и выдерживают при этой температуре 5 мин. Затем охлаждают до 170—175° и отдельными порциями при хорошем перемешивании добавляют 200 *г* скипидара. Раствор оставляют стоять до следующего дня. Затем его отфильтровывают через воронку Бюхнера (со взвешенным фильтром) и осадок переносят на фильтр по возможности количественно. Осадок промывают на фильтре небольшим количеством скипидара до получения бесцветного фильтрата, после чего промывают петролейным эфиром, удаляя скипидар. Затем фильтр с осадком переносят в бюкс и высушивают до постоянного веса при 95—100° (вычитая вес фильтра).

Количество соединившегося с маслом битума в процентах определяют по формуле

$$P = \frac{(b - a) \cdot 100}{b},$$

где b — навеска битума, *г*;
a — количество несоединившегося с маслом битума, *г*.

Эфиры целлюлозы

В лакокрасочной промышленности целлюлоза применяется в виде сложных или простых эфиров. Для переработки целлюлоза используется в виде волокон хлопка или древесины.

Наибольшее применение находят следующие эфиры целлюлозы.

а. Нитроцеллюлоза — эфир азотной кислоты. Получается путем обработки целлюлозы смесью азотной и серной кислот:

$$[C_6H_8O_3(OH)_2]_n + 2n\,HNO_3 \rightarrow [(C_6H_8O_3)\text{—}ONO_2]_n + 2n\,H_2O.$$

б. Ацетилцеллюлоза получается в результате ацетилирования целлюлозы уксусным ангидридом в присутствии уксусной кислоты и катализаторов (H_2SO_4 и др.):

$$(C_6H_{10}O_5)_n + 3\,n(CH_3CO)_2 \rightarrow [C_6H_7O_2(OOC\text{—}CH_3)_3]_n + 3n\,CH_3COOH.$$

в. Бензилцеллюлоза получается действием хлористого бензила на целлюлозу в присутствии щелочи.

Эфироцеллюлозные лаки распространены благодаря быстроте высыхания.

Нитроцеллюлоза обычно растворима во многих органических растворителях при концентрации 10—25%, но дает весьма тонкие слои пленки и горюча. Ацетилцеллюлоза нерастворима в неполярных алифатических и ароматических растворителях, но водостойкость и негорючесть ее выше, чем у нитроцеллюлозы. Удельный вес ацетилцеллюлозы 1,29—1,42, температура размягчения 210—270°.

Коллоксилин лаковый

Коллоксилин лаковый представляет собой азотнокислый эфир целлюлозы.

В зависимости от вязкости двухпроцентных ацетоновых растворов коллоксилин подразделяют на марки:

Таблица 4

Характеристика коллоксилина различных марок

Марки коллоксилина	Содержание N в %	Относительная вязкость Э в условных градусах
ЛМ — лакомастичный	10,82—12,39	1,3 —3,0
ВВ — лаковый высоковязкий	11,89—12,26	1,9 —2,2
СВ » средневязкий	11,89—12,26	1,31—1,89
НВ » низковязкий	11,89—12,26	1,11—1,30
ВНВ » весьма низковязкий	11,89—12,26	1,03—1,10
ПСВ » полусекундной вязкости	11,89—12,26	0,98—1,02

Контролируемый коллоксилин испытывают на содержание азота, растворимость в этиловом спирте, вязкость, стойкость, влажность, содержание золы по методам ГОСТа.

Определение стабильности эфиров целлюлозы. Стабильностью называется способность эфира целлюлозы к длительному хранению без разложения.

С т а б и л ь н о с т ь н и т р о ц е л л ю л о з ы. Действие на нитроцеллюлозу повышенных температур характеризует ее стабильность. Последняя определяется пробой Вьеля.

2,5 *г* сухого коллоксилина отвешивают в стеклянный цилиндр, на дно которого укладывают кольцом лакмусовую бумагу. Коллоксилин утрамбовывают стеклянной палочкой, цилиндр герметически закрывают и помещают в термостат д'Арсонваля. В другое гнездо термостата вставляют цилиндр без коллоксилина с термометром. Температура в термостате поддерживается 106,5°. После загрузки цилиндров в термостат приводят в движение этажерку, медленно вращая ее в течение всего опыта.

Изменение цвета лакмусовой бумаги наблюдают через окно в термостате, отмечая время появления фиолетовой, розовой и красной окраски, а также время появления бурых паров окислов азота. Стабильность выражают числом часов, прошедших от начала испытания в термостате до появления красного окрашивания лакмусовой бумаги. Лаковый коллоксилин должен обладать стабильностью не менее 6 час.

С т а б и л ь н о с т ь а ц е т и л ц е л л ю л о з ы. Тонко измельченную сухую ацетилцеллюлозу насыпают слоем высотой около 2,5 *см* в пробирку высотой 18 *см* и диаметром 1,3 *см*. Пробирку помещают на масляную баню, нагретую до 180°, и при энергичном помешивании повышают температуру бани на 2° в мин. В параллельном опыте испытывают такое же количество материала, промытого очищенной дистиллированной водой и затем высушенного. Температуру, при которой происходит отчетливое окрашивание образца, принимают за температуру разложения ацетилцеллюлозы. Она должна быть не ниже 200°.

Проба Вьеля может быть применена и в случае ацетилцеллюлозы.

Определение наполняемости нитроцеллюлозы. Наполняемостью (числом разбавления) называют способность нитроцеллюлозы к разбавлению. 2 *г* нитроцеллюлозы разбавляют в 20 *мл* ацетона. Из бюретки при постоянном размешивании раствора небольшими порциями приливают разбавитель (бензол, толуол, ксилол, бензин).

О способности к разбавлению судят по количеству разбавителя, после прибавления которого появляется осадок, не исчезающий при взбалтывании или размешивании. Результат выражают количеством миллилитров разбавителя, прибавленным к каждому миллилитру ацетона.

8. Методы определения функциональных и концевых групп

Рядом исследователей было доказано, что реакционноспособность таких функциональных групп, как карбоксильные или аминные, не зависит от молекулярного веса полимера, в состав которого они входят. Это относится прежде всего к поликонденсационным полимерам. Поэтому можно ожидать, что обычные методы анализа функциональных групп применимы и для определения этих групп, когда они являются концевыми. Все же при выборе метода анализа концевых групп следует учитывать, что эти группы соединены с цепными молекулами, а это обусловливает ряд ограничений. В частности, при анализе пригодны лишь те растворители, которые растворяют полимер, т. е. исключается возможность работы с водными растворами. Кроме того, избранный растворитель при растворении полимера не должен взаимодействовать с ним, так как это может препятствовать получению надежных результатов. Поэтому при аналитических работах с полимерами большое значение приобретают методы титрования в неводных растворах.

Слабоосновные группы титруют чаще всего в слабокислотных органических растворителях, таких как фенолы или ледяная уксусная кислота, используя для титрования сильную кислоту. Слабокислотные группы лучше всего титровать сильной щелочью в спиртах или слабоосновных растворителях, например в диметилформамиде. Титрование в неводных растворах можно осуществлять потенциометрически, кондуктометрически или применяя кислотноосновной индикатор. Нередко изменение цвета индикатора в воде и органических растворителях неодинаково, поэтому при выборе индикатора с целью убедиться в том, что он указывает истинную точку эквивалентности, необходимо сравнить результаты титрования с индикатором и кривой потенциометрического титрования.

К аналитическим методам, важным для определения некоторых концевых групп, относится колориметрия и инфракрасная спектроскопия. Концевые аминогруппы некоторых полиамидов реагируют с динитрофторбензолом с образованием окрашенных производных динитробензола. Окрашивание можно определять колориметрически. Гидроксильные и карбоксильные концевые группы полиэтилентерефталата можно определять по поглощению этими группами инфракрасного излучения, если предварительно провести калибрование специальным методом с применением дейтерирования. Если полимерная цепь оканчивается мономерным звеном, не имеющим функциональных групп, которые можно определять непосредственно, то применяют другие способы. Типичным примером служат ацетильные концевые группы, которые вводят иногда в полиамиды при синтезе для стабилизации молекулярного веса. Эти группы определяют, полностью гидролизуя полимер до образования мономера, затем титрованием определяют уксусную кислоту. Следует постоянно помнить о трудностях и ограничениях, встречающихся при исследовании полимеров. Низкая концентрация концевых групп даже в поликонденсационных полимерах требует применения микрохимических методов анализа. По этой же причине присутствие малых количеств примесей в растворителе или полимере может стать источником ошибок. Другим источником ошибок могут быть побочные реакции, в результате которых образуются нелинейные молекулы или концевые группы, не являющиеся функциональными.

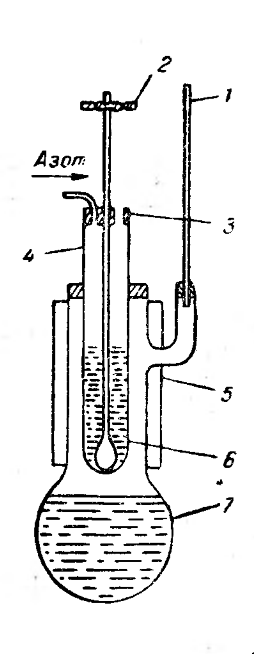


Рис. 10. Сосуд для растворения при определении карбоксильных концевых групп:

1 — холодильник с воздушным охлаждением, *2* — лопастной ротор, *3* — отверстие для бюретки и для выхода азота, *4* — сосуд для растворения, *5* — теплоизоляция, *6* — раствор полимера, *7* — декалин

Подготовка образцов для анализа. Образцы, подлежащие исследованию, следует высушить и освободить от сорбированных органических жидкостей. В большинстве случаев это достигается сушкой в вакууме до постоянного веса.

Из образца необходимо удалить примеси, которые могут быть помехой при выполнении анализа. Такая очистка достигается экстрагированием соответствующим растворителем в приборе Сокслета или переосаждением полимера из его раствора.

Определение карбоксильных концевых групп в полиамидах. Этот метод, предложенный Тэйлором, основан на титровании щелочного полиамида, растворенного в соответствующем спирте. Такие полиамиды, как найлон 6—6 или найлон 6—10, растворимы только в горячем бензиловом спирте. Сополимерные полиамиды растворимы в этаноле. Сосуд для растворения показан на рис. 10. В пробирку с мешалкой и выводной трубкой помещают навеску около 4 *г* очищенного полимера, 80 *мл* бензилового спирта и 0,3 *мл* 1%-ного раствора фенолфталеина. После закрывания пробирки пробкой из нее вытесняют воздух умеренным током азота. Затем пробирку помещают в паровую рубашку, нагретую предварительно до необходимой температуры, где выдерживают в течение 20 мин. до полного растворения полимера. Для титрования пробирку вынимают из паровой рубашки и закрывают пробкой. Кончик микробюретки вводят сквозь трубку для вывода азота и пускают мешалку. Эти операции следует проводить быстро и так же быстро титровать раствор 0,1 н. раствором гидроперекиси калия в гликоле до появления устойчивой слабо-розовой окраски.

Определение изоцианатного числа. Изоцианатное число характеризуется содержанием групп —N=C=O. Для его определения применяют как весовой, так и объемный метод. Весовой метод основан на взаимодействии изоцианатов с анилином с образованием труднорастворимого осадка производного дифенилмочевины. Объемный метод основан на взаимодействии изоцианата с диалкиламином:

$$R_2NH + R{-}N{=}C{=}O \rightarrow R_2N{-}CO{-}NHR$$

Реакция протекает количественно и с большой скоростью. Объемный метод состоит в том, что две навески полимера (0,5—1 *г*) растворяют в двух колбах с притертыми пробками в сухом хлорбензоле и добавляют по 20 *мл* 0,2 н. водного раствора диэтиламина. Смеси взбалтывают и через 30 мин. добавляют в колбы по 100 *мл* изопропилового спирта, после чего оттитровывают избыток диэтиламина 0,1 н. HCl в присутствии бромфенолового синего (индикатора) до появления желто-зеленой окраски.

Расчет изоцианатного числа (и.ч.) ведут по формуле

$$\text{и. ч.} = \frac{(a-b)\cdot d\cdot K\cdot 1000}{g},$$

где *a* — количество 0,1 н. HCl, израсходованное на титрование контрольной пробы, *мл*;
b — количество 0,1 н. HCl, израсходованное на титрование пробы с навеской, *мл*;
d — количество изоцианатных групп, соответствующее 1 *мл* 0,1 н. HCl, *г*;
K — поправка к титру раствора HCl;
g — навеска вещества, *г*.

Определение эпоксидного числа. Определение числа эпоксидных групп основывается на способности каждой эпоксидной группы связывать одну молекулу соляной кислоты.

После растворения пробы исследуемой смолы в подходящем растворителе и прибавлении смеси соляной кислоты с растворителем определяют количество связанной кислоты, что позволяет установить число эпоксидных групп, содержащихся в определенном весовом количестве смолы. При расчете следует учитывать свободную кислоту или свободное основание, которое может присутствовать в пробе.

Для определения эпоксидного числа около 0,5 *г* испытуемой смолы растворяют в 20 *мл* солянo-пиридинового раствора (1 *л* пиридина* в смеси с 16 *мл* концентрированной HCl) и кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 30 мин. Избыточную HCl оттитровывают 0,5 н. KOH. Параллельно ставят контрольный опыт. Расчет производится по формуле

$$\frac{(a-b)\cdot K\cdot 0,028\cdot 100}{g},$$

где *a* — количество KOH в *мл*, пошедшее на титрование кислоты в контрольном опыте;
b — количество KOH в *мл*, пошедшее на титрование навески;
K — поправка на титр;

* Пиридин используется после отгонки от воды.

g — навеска смолы, *г*.

Определение эпоксидного числа можно вести также в растворе ацетона. Для этого навеску смолы 0,2—0,4 *г* растворяют в 75 *мл* ацетона (предварительно очищенного от примесей альдегидов и кетонов путем перегонки его с кристаллическим перманганатом и содой).

Для определения берутся две пробы со смолой и третья контрольная. К навескам, растворенным в ацетоне и в контрольной пробе, добавляется по 20 *см*³ водного раствора 0,5 н. HCl. Смесь кипятят на водяной бане с обратным холодильником в течение часа. Затем содержимое колбы титруют 0,5 н. водным раствором KOH в присутствии индикатора фенолфталеина.

Фотоколориметрический метод определения свободного дифенилолпропана в эпоксидных смолах. Навеску измельченной эпоксидной смолы 1,1000—0,1500 *г* растворяют на холоду в стакане емкостью 30—50 *мл* в 5 *мл* смеси растворителей — этилцеллозольва и толуола (6 : 4) — и переливают в капельную воронку емкостью 25—30 *мл*. Стакан смывают 1—2 *мл* смеси растворителей также в капельную воронку и вливают в нее 2 *мл* 10%-ного водного раствора NaOH (химически чистого). Воронку закрывают пробкой, содержимое взбалтывают 2—3 мин. и дают отстояться нижнему водному слою. После отстаивания прозрачный нижний слой осторожно сливают в стакан емкостью 25—30 *мл*. Для нейтрализации щелочи приливают 0,5 *мл* концентрированной HCl и 10 *мл* воды для осаждения смолы, попавшей в щелочную вытяжку вследствие частичного растворения низкомолекулярных фракций эпоксидной смолы. Осевшую смолу отфильтровывают через плотный фильтр и промывают несколько раз водой. Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу емкостью 100 *мл*. Затем добавляют 5 *мл* 15%-ного раствора углекислого натрия и 10 *мл* свежеприготовленного диазопаранитроанилина. К раствору паранитроанилина (0,69 *г* растворяют в 65 *мл* 1 н. HCl при нагревании и доводят до 1 *л* водой) прибавляют по каплям 2%-ный раствор азотистокислого натрия до прекращения изменения окраски. При наличии дифенилолпропана возникает красновато-оранжевая окраска. Оптическую плотность ее измеряют в фотоколориметре ФЭК-М с синим светофильтром в кювете с толщиной слоя 20 *мм*. Количество определяют по калибровочной кривой. Содержание дифенилолпропана (ДФП) рассчитывается по формуле

$$\%\ \text{ДФП} = \frac{a \cdot 100}{b},$$

где a — количество дифенилолпропана, соответствующее найденной оптической плотности по калибровочной кривой, *мг*;

b — навеска, *мг*.

9. Анализ растворителей

Растворители в лакокрасочной промышленности — это летучие жидкости, способные растворять пленкообразователи и улетучиваться в процессе образования пленки. Жидкости, самостоятельно не растворяющие пленкообразователь, но пригодные для разбавления готовых растворов, называют разбавителями или разжижителями.

В число растворителей и разбавителей входят нефтяные и ароматические углеводороды, терпены, хлорпроизводные углеводородов, спирты, эфиры, кетоны.

Свойства наиболее употребляемых растворителей приведены в табл. 5.

Таблица 5

Основные свойства наиболее употребляемых растворителей

Растворители	Формула	Удельный вес	Температура кипения (760 *мм*), °C	Показатель преломления	Температура вспышки, °C
Бензол	C_6H_6	0,8736 (20°)	80,2	1,5014	—8
Толуол	$C_6H_5CH_3$	0,8645 (20°)	110,7	1,4992	Около 5
Ксилол орто-	$C_6H_4(CH_3)_2$	0,8633 (20°)	141,0	1,5082 (14°)	—
» мета-		0,8642 (20°)	139,2	1,4996 (16°)	Около 12
» пара-		0,8612 (20°)	137,5	1,4985 (15°)	—
Тетралин	$C_{10}H_{12}$	0,975 (15°)	205—207	1,5480 (15°)	Около 78
Декалин	$C_{10}H_{18}$	0,900—0,915 (15°)	185—195	1,5070 (15°)	Около 60
Скипидар	—	0,856—0,872 (20°)	155—175	1,4710	Около 30
Четыреххлористый углерод	CCl_4	1,6011 (15°)	76,75	1,4607	—
Трихлорэтилен	C_2HCl_3	1,471 (15°)	86	—	—
Тетрахлорэтан	$C_2H_2Cl_4$	1,628 (15°)	145	1,5015	—
Хлороформ	$CHCl_3$	1,5264 (0°)	61,2	1,4467	—
Хлорбензол	C_6H_5Cl	1,1066 (20°)	132	1,5268	—
Метиловый спирт	CH_3OH	0,7984 (15°)	66,2	1,3326	—
Этиловый спирт	C_2H_5OH	0,7936 (15°)	78,3	1,3623	12
Нормальный пропиловый спирт	C_3H_7OH	0,8195 (0°)	97,4	1,3858	—
Изопропиловый спирт	C_3H_7OH	0,7868 (16°)	82,8	1,3813	—
Изобутиловый спирт	C_4H_9OH	0,8155 (0°)	108	1,3959	—
Изоамиловый »	$C_5H_{11}OH$	0,8104 (20°)	130—132	1,4078	Около 44
Метилацетат	CH_3COOCH_3	0,9550 (15°)	56,3	1,3610	—
Этилацетат	$CH_3COOC_2H_5$	0,8981 (15°)	72,8	1,3726	—
Изоамилацетат	$CH_3COOC_5H_{11}$	0,8745 (18°)	140	1,4038	Около 25
Ацетон	CH_3COCH_3	0,7919 (20°)	56,5	1,3589	—
Метилэтилкетон	$CH_3COC_2H_5$	0,8120 (13°)	81	1,3805	—
Этиловый эфир	$C_2H_5OC_2H_5$	0,7191	34,9	1,3566	—
Сероуглерод	CS_2	0,12634	46,3	1,6204	—
Дихлорэтан	$ClH_2C_2H_2Cl$	1,2529 (20°)	83,7	1,4443	—
Формальгликоль	$C_3H_6O_2$	1,053—1,050	85	1,3910—1,4000	—
Этилцеллозольв	$CH_2OHCH_2OC_2H_5$	0,9297	134,8	1,40751	44,4
Циклогексанон	$C_6H_{10}O$	0,951	155,7	1,4520 (15°)	47,0

Следует отметить, что практически для растворения и разбавления лакокрасочных материалов применяют смеси компонентов (табл. 6).

Методические указания

В главе II охарактеризованы исходные химические продукты (мономеры), используемые в главах III, IV. Кроме того, дана характеристика мономеров, широко применяемых в органическом высокополимерном синтезе. Для каждого мономера приведены основные физико-химические свойства, способы получения и основные реакции качественного и количественного анализа. Общие свойства мономеров изучаются студентами в курсе органической химии. В данном практикуме основное внимание должно быть обращено на изучение качественных и количественных реакций мономеров, позволяющих обнаружить и определить количественно мономер в мономере, мономер в полимере, мономер в смеси с другими органическими веществами. Особое внимание должно быть обращено на изучение мономеров, получаемых из продуктов нефтехимического крекинга (этилен, пропилен и др.), позволяющих получать новые высокополимеры.

Таблица 6

Состав растворителей, разбавителей и разжижителей

Растворители	Состав в %	Летучесть	Назначение для лакокрасочных материалов
Бензин (уайт-спирит)	Узкая высококипящая фракция бензина прямой гонки	От 3 до 4,5 (по ксилолу)	Растворитель масляных, масляно-смоляных, битумных и этинолевых красок
Бензин	—	—	Растворитель масляных, масляно-смоляных красок
Скипидар	Продукты переработки живицы из смолистых выделений сосновых пород	—	Растворитель глифталевых, пентафталевых, 100%-ных масляных, масляно-смоляных, битумных, водоэмульсионных красок
Сольвент каменноугольный	Смесь ароматических углеводородов бензольного ряда	2 (по ксилолу)	»
Растворитель Р-4	Бутилацетат 12 Ацетон 26 Толуол 62	5—15 (по этиловому эфиру)	Растворитель смол перхлорвиниловых и смол на основе сополимера хлорвинила и винилиденхлорида
Растворитель 646	Бутилацетат или амилацетат 10 Этилцеллозольв 8 Ацетон 7 Спирт бутиловый 15 Спирт этиловый 10 Толуол 50	8—16 (по этиловому эфиру)	Растворитель нитроцеллюлозных, нитроглифталевых, эпоксидных, нитроэпоксидных красок
» 647	Бутилацетат или амилацетат 29,8 Этилацетат 21,2 Спирт бутиловый 7,7 Толуол 41,3	8—12 (по этиловому эфиру)	Растворитель нитроцеллюлозных, бутилметакрилатных и меламино-формальдегидных красок
» 648	Бутилацетат 50 Спирт этиловый 10 Спирт бутиловый 20 Толуол 20	11—18 (по этиловому эфиру)	Растворитель нитроцеллюлозных, нитроэпоксидных и меламино-формальдегидных красок
» 649	Этилцеллозольв 30 Спирт бутиловый 20 Ксилол 50	—	Растворитель нитроглифталевых эмалей (кистевые)
» 650	Этилцеллозольв 20 Спирт бутиловый 30 Ксилол 50	—	Растворитель нитроцеллюлозных кистевых автоэмалей
» 651	Уайт-спирит 90 Спирт бутиловый 10	—	Растворитель синтетических эмалей для автоэмалей
» РС-1	Бутилацетат 30 Толуол 60 Ксилол 10	—	Растворитель перхлорвиниловых, бутилметакрилатных и меламиноформальдегидных смол
» РС-2	Уайт-спирит 70 Ксилол 30	—	Растворитель пентафталевых эмалей для наружных покрытий
» РМЛ	Спирт бутиловый 10 Спирт этиловый 64 Этилцеллозольв 16 Толуол 10	—	Растворитель нитроцеллюлозных лаков для мебели
» РДВ	Бутилацетат или амилацетат 18 Этилацетат 9 Ацетон 3	—	Разбавитель нитроцеллюлозных лаков и эмалей

Продолжение табл. 6

Растворители	Состав в %	Летучесть	Назначение для лакокрасочных материалов
Растворитель Р-Э	Спирт бутиловый 10 Спирт этиловый 10 Толуол 50 Этилацетат 10 Ацетон 10 Спирт этиловый 20 Толуол 60	—	Растворитель этилцеллюлозных лаков и эмалей
» Р-7	Спирт этиловый 50 Циклогексанон 50	—	Растворитель крезолоформальдегидных и поливинилбутиральных лаков
» Р-40	Ацетон 20 Этилцеллозольв 30 Толуол 50	—	Растворитель эпоксидных шпатлевок
» РКБ-1	Ксилол 50 Спирт бутиловый 50	—	Растворитель меламино- и мочевино-формальдегидных эмалей и лаков
» РКБ-2	Ксилол 5 Спирт бутиловый 95	—	Растворитель мочевиноформальдегидного лака
» КР-36	Бутилацетат 20 Спирт бутиловый 80	—	Растворитель нитроцеллюлозных эмалей для кожи
Разжижитель Р-5	Бутилацетат 30 Ацетон 30 Ксилол 40	—	Разжижитель перхлорвиниловых, бутилметакрилатных и полистирольных лаков и эмалей
» Р-6	Бутилацетат 15 Спирт этиловый ректификат 30 Спирт бутиловый 15 Бензол 40	—	Разжижитель меламиноформальдегидных резиловых и поливинилбутиральных смол
» РВЛ	Этилцеллозольв 50 Хлорбензол 50	—	Разжижитель винифлексового лака ВЛ-7
» ДМЗ-Р	Бутилацетат или амилацетат 39 Этилацетат 16 Ацетон 15 Толуол 30	—	Разжижитель перхлорвиниловых эмалей ДМ-3
» Р-60	Спирт этиловый технический 70 Этилцеллозольв 30	—	Разжижитель крезолоформальдегидно-поливинилбутиральной смолы

Свойства мономеров следует изучать путем самостоятельного проведения количественных реакций современными физико-химическими методами (хроматография, инфракрасная спектроскопия и др.).

Несмотря на большое количество охарактеризованных мономеров, все они разбиты на 8 групп по химическим признакам.

Каждый студент должен провести полный анализ минимум одного-двух мономеров по каждой группе. Конкретное указание о типах мономеров, подлежащих анализу, студент получает от преподавателя, ведущего практикум. Преподаватель при выборе заданий учитывает имеющееся в лаборатории сырье, необходимое студенту при выполнении конкретных задач практикума по главам III и IV.

ЛИТЕРАТУРА

Вацулик П. Химия мономеров, т. I, пер. с чешского. ИЛ, 1960, стр. 17—162; 198—342; 390—472.

Каррер П. Курс органической химии. Госхимиздат, 1960, стр. 25—59; 96—

105; 107—141; 198; 225; 238—260; 283—290; 299—312; 334—348; 400—406; 475—555; 494.
Б а у р К. Анализ органических соединений. ИЛ, 1953, стр. 27—32; 41—45; 56—103; 107—114; 170—189; 201—208; 212—246; 284—288; 339; 360—375.
Сборник химических реактивов и препаратов. Госхимиздат, 1953, стр. 183—580.
Б о б р и н с к и й Б. Количественный анализ органических соединений. Госхимиздат, 1961, стр. 151—186.
Л о с е в И. П., Ф е д о т о в а О. Я. Практикум по химии высокомолекулярных соединений. Госхимиздат, 1962, стр. 12—98.

ГЛАВА III

МЕТОДЫ СИНТЕЗА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАКОКРАСОЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

В данной главе рассмотрены способы получения различных полимерных соединений, используемых для изготовления лакокрасочных материалов. В настоящее время высокомолекулярные соединения получаются следующими основными способами: цепная полимеризация, ступенчатая полимеризация и поликонденсация. Разделение всех многочисленных реакций синтеза высокомолекулярных соединений на указанные три типа основано на различии элементарных актов, ведущих к образованию макромолекул из молекул мономеров, и, следовательно, на различиях в механизме реакций. Из новых путей синтеза полимеров, предложенных в последние годы, заслуживают внимания следующие: совершенствование цепных радикальных процессов (реакции теломеризации, стереоспецифическая полимеризация), получение привитых и блок-сополомеров, поликонденсация на границе раздела фаз. Независимо от способа, синтез высокомолекулярного соединения возможен в том случае, если молекула исходного вещества (мономера) может взаимодействовать по крайней мере с двумя другими молекулами, т. е. если исходное вещество (мономер) не менее чем бифункционально. Функциональность вещества определяется числом функциональных групп —OH, $-C{\overset{O}{\underset{OH}{\lessgtr}}}$, —$NH_2$, >NH, —$SO_3H$ и т. д., содержащихся в одной молекуле. Например, ацетальдегид $CH_3-C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}}$ относится к монофункциональным соединениям, этиленгликоль $HO-CH_2-CH_2OH$ к бифункциональным, а глицерин $HO-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2OH$ к трифункциональным.

Функциональность вещества может определяться также двойными или тройными связями в его молекулах.

Кроме того, она зависит от характера реакции и условий ее проведения. Если при взаимодействии двух молекул монофункционального соединения А—+—А→А—А образуется соединение, не имеющее реакционноспособных групп и поэтому не способное к дальнейшему взаимодействию, то при взаимодействии бифункциональных соединений образуются вещества, имеющие ту же функциональность, что и исходные соединения. Например, при взаимодействии дикарбоновых кислот с гликолями образуется эфир, содержащий две функциональные группы:

$$HOOC—R—COOH + HO—R'—OH \rightarrow HOOC—R—COOR'—OH + H_2O.$$

Образовавшийся эфир снова может вступать во взаимодействие и с кислотой, и с гликолем:

$$HOOC—R—COOR'—OH + HOOC—R—COOH \rightarrow$$

$$\rightarrow HOOC—R—COOR'—OOC—R—COOH + H_2O$$

Для получения высокомолекулярных веществ исходят из низкомолекулярных или полимерных соединений. В качестве низкомолекулярных веществ используют ненасыщенные соединения: моноолефины, диеновые соединения, а также полифункциональные соединения, которые могут быть насыщенными и непредельными. Процесс образования полимера, в котором участвует один мономер, называют гомополимеризацией или гомополиконденсацией. Если высокомолекулярное соединение синтезируется из двух или большего числа различных мономеров (полифункциональных или ненасыщенных соединений), то такой процесс называют сополимеризацией. Получить полимеры можно также путем химических превращений природных или синтетических полимерных материалов: растительных масел, целлюлозы, натурального каучука, поливинилхлорида и др.

Синтез полимеров методом полимеризации. Процесс получения полимеров из мономеров, не сопровождающийся выделением побочных продуктов реакции, называется полимеризацией. Реакция полимеризации имеет различные разновидности: цепная полимеризация, ступенчатая полимеризация и др. Цепная полимеризация—один из наиболее широко распространенных методов синтеза высокомолекулярных соединений.

Радикальная полимеризация является в настоящее время основным способом получения важнейших полимеров. И радикальная полимеризация, и ступенчатая относятся к одному и тому же классу процессов, протекающих по типу цепных реакций. Напомним, что цепными реакциями называют такие процессы, при которых энергия, освободившаяся в результате завершения одного акта присоединения, не рассеивается в окружающую среду, а передается другой молекуле и возбуждает новый акт присоединения. Цепная полимеризация формально заключается в разрыве двойной связи и образовании из молекул мономера линейной макромолекулы полимера:

$$n\cdot \underset{\displaystyle R}{CH}=CH_2 \rightarrow —\underset{\displaystyle R}{CH}—CH_2—\underset{\displaystyle R}{CH}—CH_2—\underset{\displaystyle R}{CH}—CH_2—$$

Процесс цепной полимеризации не является равновесной реакцией между мономером и полимером различной степени полимеризации. Это простейший самопроизвольно экзотермический процесс. При полимеризации не весь исходный мономер превращается в растущие цепи полимера; часть мономера, превратившаяся в полимер, образует макромолекулы, неспособные к дальнейшему росту. Таким образом, происходит не постепенный рост цепей, а одновременное увеличение числа макромолекул с одинаковой средней степенью полимеризации в результате уменьшения числа молекул мономера.

Реакция ступенчатой полимеризации может быть показана на примере синтеза полимеров на основе изоцианатов и образования эпоксидных смол.

Изоцианат реагирует с соединениями, содержащими подвижной атом водорода (спирты, амины и т. д.), причем происходит миграция атома водорода к атому азота изоцианатной группы:

$$R—N=C=O + HO—R' \rightarrow R—NH—CO—OR'$$

$$R—N=C=O + H—\underset{\displaystyle R'}{N}—R'' \rightarrow R—NH—CO—\underset{\displaystyle R'}{N}—R''$$

При синтезе линейного полимера — полиуретана из 1,6-гексадиизоцианата и 1,4-бутандиола реакция ступенчатой полимеризации протекает по схеме:

$$n\cdot HO—(CH_2)_4—OH + n\cdot O=C=N—(CH_2)_6—N=C=O \rightarrow$$

$$\rightarrow HO—(CH_2)_4—O—[—OC—NH—(CH_2)_6—NH—CO—O—(CH_2)_4—O—]_n—$$

$$—OCNH—(CH_2)_6—N=C=O$$

Реакции ступенчатой полимеризации не являются равновесными; образование связи между элементарными звеньями происходит благодаря миграции подвижного атома водорода одного из компонентов к атому азота другого компонента — изоцианата. Различие между методами синтеза полимеров — реакцией ступенчатой полимеризации и описанной выше цепной полимеризацией — состоит в том, что при цепной полимеризации, как правило, образуется углерод-углеродная связь между элементарными звеньями макромолекулы, в то время как при реакциях ступенчатой полимеризации связь между звеньями макромолекулы осуществляется через гетероатом (кислород или азот). Разница между процессом поликонденсации и ступенчатой полимеризацией заключается в том, что при реакции ступенчатой полимеризации низкомолекулярные компоненты не выделяются, поэтому удалять выделяющиеся вещества для смещения равновесия в сторону образования полимера нет необходимости. Рассмотрим кратко важнейшие закономерности радикальной полимеризации.

Процесс образования каждой макромолекулы при радикальной полимеризации включает несколько элементарных ступеней: инициирование молекулы мономера с образованием первичного свободного радикала, последовательное присоединение к нему n-ного количества молекул мономера с сохранением в концевом звене растущей макромолекулярной цепи свободной валентности (т. е. сохранение свойств цепи как свободного радикала) и, наконец, прекращение роста цепи. Схематично такой процесс можно изобразить следующим образом

Инициирование: $R_{ин}^{\cdot} + M \rightarrow R_{ин}—M^{\cdot}$

Рост макромолекулы: $R_{ин}—M^{\cdot} + M \rightarrow R_{ин}—M—M^{\cdot}$; $R_{ин}—M—M^{\cdot} + M \rightarrow R_{ин}—M—M—M^{\cdot}$

Обрыв цепи: $R_{ин}—M_{n-1}—M^{\cdot} + {}^{\cdot}M—M_{m-1}—R_{ин} \rightarrow R_{ин}—M_n—M_m—R_{ин}$

Передача цепи: $R_{ин}—M_{n-1}—M^{\cdot} + M \rightarrow R_{ин}—M_n + M^{\cdot}$

Свободные радикалы могут образоваться при действии тепла (термическая полимеризация), света (фотополимеризация), в результате облучения мономера частицами с высокой энергией (радиационная полимеризация), под влиянием инициаторов, применяемых в присутствии промоторов.

В практикуме приведены примеры синтеза полимеризационных смол, имеющих наибольшее значение для лакокрасочной промышленности. В первую очередь, к таким продуктам относятся хлорсодержащие полимеры и сополимеры: дополнительно хлорированный поливинилхлорид, сополимеры винилхлорида с винилацетатом, сополимеры винилхлорида с винилиденхлоридом, сополимеры винилхлорида с винилбутиловым эфиром. Большое место в лакокрасочной промышленности занимают акриловые полимеры и различные сополимеры акриловых эфиров с другими мономерами, а также сополимеры акриловых эфиров с непредельными соединениями масел, со смолами поликонденсационного типа (полиэфиры типа алкидных смол).

Особое значение в последнее время приобрели водные дисперсии поливинилацетата и стирольно-бутадиеновых сополимеров, широко применяемых для получения строительных красок. В практикуме приведены также примеры синтеза ненасыщенных полиэфиров, лежащих в основе таких пленкообразующих веществ, которые при употреблении не требуют применения летучих органических растворителей.

Синтез полимеров методом поликонденсации. При получении полимеров методом поликонденсации происходит реакция соединения нескольких молекул, сопровождающаяся отщеплением простейших веществ — воды, спирта, аммиака, хлористого водорода и др. В отличие от реакции полимеризации элементарный состав конденсационного полимера не совпадает с элементарным составом исходных мономеров.

В общем виде этот процесс может быть изображен следующим уравнением:

$$n\cdot X—R—Y \to X—(R—Z)_{n-1}—R—Y + (n-1)_a,$$

где X и Y — функциональные группы исходного мономера;
Z — группа, связывающая остатки реагирующих молекул;
a — молекула выделяющегося простейшего вещества.

Примером такой реакции может служить поликонденсация **ε-аминоэнантовой кислоты:**

$$NH_2—(CH_2)_6—COOH + NH_2—(CH_2)_6—COOH \to$$
$$\to NH_2—(CH_2)_6—CONH—(CH_2)_6—COOH + H_2O$$

Как видно из схемы, в результате реакции образуется соединение, обладающее функциональностью исходного вещества.

Дальнейшее наращивание цепи может происходить как путем взаимодействия молекулы мономера с молекулой полимера, так и в результате взаимодействия молекул полимера друг с другом.

В настоящее время полимеры, получаемые методом поликонденсации, широко используются для изготовления лакокрасочной продукции. Очень важное значение приобрели полиэфирные смолы, модифицированные растительными маслами (алкиды). Находят применение и давно известные типы поликонденсационных смол: феноло-формальдегидные, мочевино- и меламино-формальдегидные. Разработаны и внедрены в промышленную практику методы синтеза эпоксидных и других типов смол на основе канифоли. По удельному объему поликонденсационные смолы занимают в лакокрасочной продукции доминирующее место. Поэтому в данном практикуме лабораторные работы целесообразно начать с изучения типичных смол этого типа: смол на основе канифоли, алкидных, феноло-формальдегидных и других в соответствии с методическими указаниями, приведенными в конце главы.

А. СИНТЕЗ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ СМОЛ

1. Смолы на основе эфиров канифоли

Эфиры канифоли применяются для производства лаков наряду с другими поликонденсационными смолами.

Однако этот вид смол, как и некоторые другие смолы на основе канифоли, в настоящее время вытесняется синтетическими, дающими более стойкие покрытия. Возможность получения из канифоли эфиров глицерина и пентаэритрита основана на том, что канифоль содержит до 90% одноосновных кислот, из которых главной является абиетиновая, способная под влиянием температуры изомеризоваться в левопимаровую

абиетиновая кислота

левопимаровая кислота

Из других производных канифоли следует назвать резинат кальция, на основе которого готовят масляно-смоляные лаки для окраски предметов бытового назначения. Канифоль применяется также для модификации алкидных и феноло-формальдегидных смол.

В настоящем разделе описаны методы получения глицеринового и пентаэритритового эфиров канифоли.

Работа № 1

Получение глицеринового и пентаэритритового эфиров канифоли

Исходное сырье*

	Глицериновый эфир	Пентаэритритовый эфир
Канифоль	87	89,55
Глицерин	13	—
Пентаэритрит	—	10,45
	100%	100%

Приборы: фарфоровый стакан с крышкой;
термометр на 350°;
баллон с CO_2;
электроплитка или газовая горелка.

* Приводимая рецептура сырья здесь и в последующих работах может быть рассчитана в весовых процентах или в весовых частях.

300 г измельченной канифоли и 45 г глицерина помещают в фарфоровый стакан с крышкой и нагревают до 250°. При этой температуре смесь выдерживают 15 мин., затем продолжают нагревать массу 10 мин. до 270—280° и ведут реакцию в течение 1 час. После этого температуру повышают до 300° и реакционную массу выдерживают 20 мин. Для удаления избытка глицерина массу нагревают (при t=305°) в продолжение 5 мин. при открытой крышке. Полученный продукт выливают на противень.

Для получения пентаэритритового эфира канифоли 300 г измельченной канифоли помещают в алюминиевый или фарфоровый стакан и нагревают 20—30 мин. при температуре 120—150° для удаления влаги, затем постепенно прибавляют 35 г пентаэритрита, закрывают крышку и при постоянном помешивании постепенно повышают температуру смеси до 260——280°. Реакцию эфиризации ведут в токе CO_2. Через 7—8 час. после нагрева эфир становится прозрачным. Контроль — определение кислотного числа. Пентаэритритовый эфир канифоли охлаждают до 100—110° и выливают на противень.

Показатели готового продукта

Пентаэритритовый эфир — прозрачная блестящая смола с цветом канифоли.

Температура размягчения	95—106°.
Кислотное число	15—25 *мг* КОН.
Число омыления	52—55.

Растворим в этилацетате, а при нагревании — в растительном масле и уайт-спирите.

Глицериновый эфир проверяется на кислотное число и температуру размягчения.

Работа № 2

Получение канифольно-малеиновой смолы

Исходное сырье

Малеиновый ангидрид	21,4
Глицерин	59,4
Канифоль	9,8
Вода	9,4
	100%

Приборы: колба с обратным и прямым холодильником;
мешалка;
электроплитка или газовая горелка.

В колбу с воздушным обратным холодильником и мешалкой помещают 59,4 г глицерина и 9,4 г воды. Раствор нагревается до 90°. При 90° и работающей мешалке постепенно в течение 15 мин. вводят 25,5 г малеинового ангидрида. После этого массу выдерживают 1 час, затем температуру поднимают до 130° и ведут процесс при этой температуре до достижения вязкости смеси, состоящей из 4 частей эфира и 1 части воды, равной 30 сек.* ±5 по ВЗ-4.

---

* Приводимая здесь и в дальнейшем вязкость является условной и может быть пересчитана в единицы стандартной вязкости (пуазы).

Далее 39,8 г канифоли помещают в колбу с мешалкой и прямым холодильником и нагревают до 150°. После расплавления канифоли при указанной температуре постепенно вводят 25,5 г глицеринового эфира малеиновой кислоты. Температуру поднимают до 250° и по прошествии 2-часовой выдержки постепенно добавляют 4,7 г глицерина. После внесения глицерина смола выдерживается 2 час., при этом кислотное число ее должно быть равным 7—13 *мг* КОН. Смола фильтруется.

Показатели готового продукта

Внешний вид — прозрачная смола от желтого до светло-желтого цвета.

Температура плавления по капилляру	117—125°.
Кислотное число	7—13 *мг* КОН.
Растворимость в бензоле и этилацетате (1 : 1)	полная.
Совместимость с нитроцеллюлозой (1 : 1)	также полная.

2. Полиэфирные (алкидные) смолы

Алкидными смолами называются сложные полиэфиры с разветвленной структурой макромолекул. Они получаются при взаимодействии многоатомных спиртов с многоосновными кислотами при функциональности хотя бы одного из этих реагентов более двух. Если сложные полиэфиры получаются из мономеров, имеющих по две функциональные группы, то в результате реакции поликонденсации получается линейный полимер. Сказанное вытекает из следующего расчета: если обозначить через f функциональность, а через N_0 число исходных молекул, то общее число функциональных групп в молекулах реагирующих веществ будет равно $N_0 f$. Обозначив через N число молекул конечного продукта, получим следующее выражение для степени завершенности реакции:

$$P = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 f},$$

где $\frac{N_0}{N} = n$ — средний коэффициент полимеризации.

Тогда

$$P = \frac{2}{f} - \frac{2}{nf}.$$

Если n велико, то $p = \frac{2}{f}$, тогда для бифункциональных соединений (f=2) степень завершенности реакции P=1, т. е. не будет происходить образования пространственных структур. Для трифункциональных соединений $P = \frac{2}{3}$, а если $P < 1$, то имеется возможность образования пространственной структуры.

Таким образом, при проведении работ по синтезу полиэфирных смол надо иметь в виду следующие основные положения:

1. Высокомолекулярное соединение не может быть получено взаимодействием монофункционального соединения с другим моно- или полифункциональным, даже если функциональность второго соединения очень велика.
2. Реакция между двумя бифункциональными соединениями приводит к образованию термопластичных и растворимых полимеров линейного строения.
3. Во всех остальных случаях образуются полиэфиры трехмерного (пространственного) строения.

В лакокрасочной промышленности наиболее широкое применение приобрели алкидные смолы, получаемые из глицерина и фталевого ангидрида (глифтали) и из пентаэритрита и фталевого ангидрида (пентафтали). Алкидные смолы подразделяются на три основные группы: немодифицированные, модифицированные канифолью и модифицированные растительными маслами или высшими жирными кислотами. Различные типы получаемых алкидных смол можно кратко охарактеризовать следующим образом:

1. При взаимодействии фталевого ангидрида с глицерином вначале образуются кислые моно- и диэфиры-глицерофталаты:

$C_6H_4(COOH)_2 + HOCH_2—CH_2OH—CH_2OH \rightarrow HOOC—C_6H_4—CO—O—CH_2—CHOH—CH_2OH + H_2O$

$HOOC—C_6H_4—CO—O—CH_2—CHOH—CH_2OH + C_6H_4(COOH)_2 \longrightarrow$

$\longrightarrow —OC—C_6H_4—CO—O—CH_2—CHOH—CH_2—O—OC—C_6H_4—CO—OH + H_2O$

Дальнейшая этерификация приводит к образованию цепей:

$—OCH_2—CH_2OH—CH_2—O—OC—C_6H_4—CO—O—CH_2—CHOH—CH_2—O—OC—C_6H_4—CO—O—CH_2—CH—OHCH_2—O—OC—C_6H_4—CO—O—CH_2—$

2. Алкидные смолы, немодифицированные или модифицированные насыщенными одноосновными кислотами, не отвердевают при воздушной сушке; отвердевание наступает только в результате реакций мономолекулярной поликонденсации макромолекул более низкой степени поликонденсации, что достигается в процессе горячей сушки:

$—OC—C_6H_4—COO—CH_2—CH(OH)—CH_2—OOC—C_6H_4—CO—$

$HOOC—C_6H_4—COO—CH_2—CH(OOC—C_6H_4—CO—)—CH_2—O—$

$— H_2O$

$\downarrow$

$—OC—C_6H_4—COO—CH_2—CH—CH_2—OOC—C_6H_4—CO—$

$\qquad\qquad\qquad\qquad\;\, |$

$\qquad\quad OOC—C_6H_4—COO—CH_2—CH(OOC—C_6H_4—CO—)—CH_2—O—$

3. Алкидные смолы, модифицированные полиеновыми жирными кислотами, можно рассматривать как сложную цепь, образованную различными соединенными между собой элементарными звеньями, например:

$—OOC—C_6H_4—COOCH_2—CH(OOCR)—CH_2—O—$

$—OOC—C_6H_4—COOCH_2—CH(OOCR)—CH_2—O—$

$—OOC—C_6H_4—COOCH_2—CH(OOCR)—CH_2OOCR$

Здесь R обозначает радикал ненасыщенной кислоты (линолевой): — $(—CH_2)_7—CH=CH—CH_2—CH=CH—(CH_2)_4—CH_3$.
Следовательно, молекулу алкидной смолы, содержащую такие радикалы, можно рассматривать как молекулу высыхающего масла. Ненасыщенная кислота этерифицирует фактически многоатомный спирт высокой функциональности, состоящий из остатков глицерина, частично этерифицированных и связанных между собой радикалами ортофталевой кислоты.

Важнейшими представителями алкидных смол являются смолы, модифицированные маслами, т. е. глицерофталевые и глицеро-пентаэритритово-фталевые. Для названного типа смол используют льняное или дегидратированное масло, в некоторых случаях используют соевое, хлопковое и другие масла. Модифицированные алкидные смолы применяются для получения лаков и эмалей как самостоятельно, так и в сочетании с мочевино- и меламино-формальдегидными смолами.

Полиэфирные смолы на основе многоатомных спиртов и многоосновных кислот, не содержащие растительных масел, применяют как пластификаторы, а гидроксилосодержащие полиэфиры используют для получения полиуретановых лаков. Свойства алкидных смол могут весьма различаться в зависимости от соотношения взятых для реакции одноосновной и двухосновной кислот. Кроме того, их свойства могут изменяться в широких пределах при переходе от чистых алкидных смол (т. е. продуктов конденсации двухосновной кислоты с многоатомным спиртом) к чистым высыхающим маслам, представляющим собой сочетание непредельных жирных одноосновных кислот с глицерином. Изменяя количество одноосновных кислот, можно получать неограниченное число веществ, свойства которых будут переходными между свойствами чистого высыхающего масла и немодифицированной алкидной смолы. Алкидные смолы, содержащие относительно небольшое количество масла, растворяются в ароматических углеводородах; содержащие среднее или большое количество масла — становятся растворителями в алифатических углеводородах.

По содержанию фталевого ангидрида алкиды разделяют на три группы:

Содержание масла в алкиде	% фталевого ангидрида
а) небольшое	40—50
б) среднее	30—40
в) большое	20—30

Состав алкидов с небольшим, средним и большим содержанием масла (алкиды а, б, в) можно выразить и в молярных отношениях:

Содержание компонентов в молях	Тип алкида		
	а	б	в
Фталевый ангидрид	5	1	1
Глицерин	4	1	1
Жирные кислоты	2	1	1
Масло	—	—	1

Теоретический расчет состава алкидной смолы со средним содержанием масла (5 молей фталевого ангидрида, 4 моля глицерина и 2 моля жирной кислоты) может быть произведен следующим образом (по Пэйну).
Реакционная смесь состоит из следующих компонентов (в весовых частях):

5 молей ангидрида $\times 148 = 740$ вес. ч.
4 моля глицерина $\times 92 = 368$ вес. ч.
2 моля жирной кислоты $\times 280 = 560$ вес. ч.

Реакционная смесь теряет 7 молей выделившейся воды, что составит $7 \times 18 = 126$ вес. ч. Тогда сухой остаток смолы составит:

$(740+368+560) - 126 = 1542$ вес. ч.

Процентный состав смолы получается из расчета:

$$\%\ \text{фталевого ангидрида} = \frac{740}{1542} = 48{,}0;$$

$$\%\ \text{жирной кислоты} = \frac{560}{1542} = 36{,}3;$$

$$\%\ \text{глицеринового остатка} = 100 - (48{,}0 + 36{,}3) = 15{,}7.$$

$$\frac{\text{жирная кислота} \cdot 100}{96} = \text{содержание масла в смоле} = \frac{36{,}3 \cdot 100}{96} = 37{,}8\%,$$

где 96 — процентное содержание жирных кислот в масле.

$$\frac{\text{фталевый ангидрид} \cdot 100}{77{,}5} = \text{глифталевая смола} = \frac{48 \cdot 100}{77{,}5} = 62{,}0\%,$$

где 77,5 — процентное содержание фталевого ангидрида в глицерофталате.

Расчет состава алкидов, содержащих большое количество масла, ведется аналогичным образом. При практическом расчете рецептур алкидных смол количество глицерина берется с некоторым избытком против теоретического.

В последнее время синтез алкидных смол осуществляется «азеотропным методом», по которому процесс этерификации ведут в присутствии 5—8%-ного ксилола.

Работа № 3

Получение алкидной смолы, модифицированной канифолью

Исходное сырье

Масло льняное	46,2
Глицерин	15,2
Фталевый ангидрид	28,0
Канифоль	10,6
	100%

Приборы: реактор с мешалкой и обратным холодильником (рис. 11);
термометр на 300°;
электроплитка или газовая горелка.

В реактор помещают 462 *г* льняного масла, 152 *г* глицерина и 106 *г* канифоли. Над поверхностью реакционной массы пропускают слабый ток углекислого газа и включают нагрев. После расплавления канифоли включают мешалку и продолжают нагревать реакционную массу до 240°. При этой температуре проводят алкоголиз масла до достижения растворимости в 95%-ном этиловом спирте в соотношении не менее 1 : 5.

По окончании алкоголиза масла реакционную массу охлаждают до 180—200°, соединяют реактор с прямым холодильником и при работающей мешалке и слабом токе CO_2 вводят туда 28 *г* фталевого ангидрида. При 250° процесс этерификации ведут до достижения вязкости 60%-ного раствора смолы в ксилоле 50—53 сек. по ВЗ-4 при 20°*.

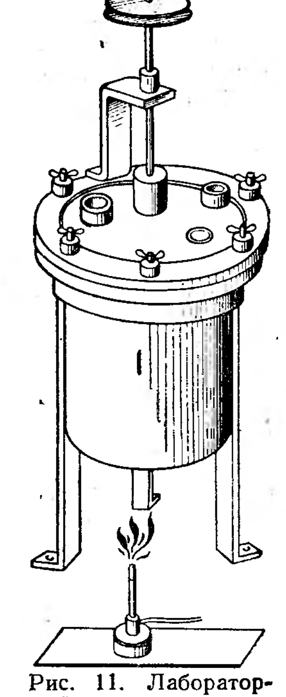


Рис. 11. Лабораторный реактор для получения алкидных, эпоксидных и других смол

* Для лучшего удаления реакционной воды можно пользоваться небольшим вакуумом.

По достижении указанной вязкости алкидной смолы обогрев прекращают, массу охлаждают до 180—200° и вводят растворитель при перемешивании. Готовая смола после охлаждения должна иметь вязкость 60%-ного раствора смолы в ксилоле 55—60 сек. по ВЗ-4.

Показатели готового продукта

Вязкость по ВЗ-4	55—60 сек.
Кислотное число основы	не более 15 *мг* КОН.

Работа № 4

Получение полиэфира для модификации эпоксидной смолы

Исходное сырье

Масло льняное	19,50
Масло тунговое	19,50
Глицерин	7,90
Фталевый ангидрид	19,77
NaOH (технический)	0,03
Ксилол	33,30
	100%

Приборы: реактор с мешалкой;
аппарат Дина—Старка;
термометр;
баллон с CO_2;
электроплитка или газовая горелка.

В реактор помещают 293 *г* льняного масла, 293 *г* тунгового масла, 119 *г* глицерина (100%-ного), включают мешалку и обогрев, одновременно пропуская над реакционной массой ток CO_2. Вначале процесс проводят при температуре 105—110° до окончания вспенивания массы. Затем повышают температуру до 180°, вводят 0,4 *г* сухой щелочи и продолжают подъем температуры до 220—225°. При этой температуре ведут реакцию переэтерификации до тех пор, пока проба реакционной смеси растворится в спирте в соотношении 1 : 10.

По окончании процесса переэтерификации масла температуру снижают до 180° и быстро вносят фталевый ангидрид, затем температуру массы доводят до 220—225° и выдерживают ее при этой температуре до того, как кислотное число станет равным 65—50. После этого температуру снижают до 130—140°, добавляют 500 *г* ксилола и тщательно перемешивают. Затем определяют сухой остаток.

Показатели готового продукта

Сухой остаток	66 ± 2%.
Кислотное число (считая на сухое)	45—60 *мг* КОН.
Число омыления не менее	300 *мг* КОН.

Работа № 5

Получение полиэфира на касторовом масле для модификации эпоксидной смолы

Исходное сырье

Масло касторовое (рафинированное)	38,6
Глицерин	7,8
Фталевый ангидрид	19,6
Тетралин ($t_{кип}$=199—204°С)	34,0
	100%.

Приборы: реактор с мешалкой;
аппарат Дина—Старка;
термометр;
баллон с CO_2;
электроплитка или газовая горелка.

В колбу вносят 386 *г* касторового масла, 78 *г* глицерина (100%-ного) и 196 *г* фталевого ангидрида. Затем включают обогрев, обратный холодильник и пускают мешалку. Температуру реакционной смеси поднимают до 200—210° и выдерживают при ней массу до того, как кислотное число станет равным 55—53 *мг* КОН. Затем массу охлаждают до 110—120°. При этой температуре добавляют 340 *г* тетралина, и масса перемешивается в течение 30—40 мин. до получения однородного раствора. Раствор полиэфира фильтруют.

Показатели готового продукта

Сухой остаток 66 ± 2%.
Кислотное число (в пересчете на сухую смолу) 45—55 *мг* КОН.

Работа № 6

Получение глифталевой смолы для акрилового сополимера

Исходное сырье

Масло льняное	22,50
Масло тунговое	4,05
Глицерин дистиллированный (100%-ный)	8,40
Ангидрид фталевый	15,03
Глет свинцовый	0,02
Ксилол	50,00
	100%

Приборы: реактор с мешалкой и обратным холодильником;
термометр;
баня масляная;
баллон с CO_2;
электроплитка или газовая горелка.

В реактор помещают смесь, состоящую из 135 *г* льняного масла, 24,0 *г* тунгового масла и 50 *г* глицерина. Включают механическую мешалку, пускают над поверхностью реакционной массы слабый ток CO_2 и начинают нагрев. При температуре 180° нагрев замедляют и в реактор вносят 0,06 *г* глета, смешанного с льняным маслом. Дальнейший подъем температуры ведут до 235—240°.

Полнота реакции переэтерификации масла определяется по растворению пробы в этиловом спирте в соотношении 1 : 5 (переэтерификат : спирт). Проверку начинают вести через 15—30 мин. после внесения глета.

Как только проба переэтерификата полностью растворится в спирте, в реактор при непрерывно работающей мешалке постепенно вводят 90,7 *г* фталевого ангидрида. После этого температуру реакционной массы снижают до 215° и, пропуская над ее поверхностью слабый ток CO_2, полимеризуют основу до вязкости раствора смолы в ксилоле (в соотношении 3 : 2) 80—120 сек. по ВЗ-4 при 20°. По достижении необходимой вязкости смолу охлаждают до 130° и при работающей мешалке вносят 250 *г* ксилола. Перемешивают раствор смолы до полной однородности, после чего ее фильтруют.

Показатели готового продукта

По внешнему виду — жидкость от светло-желтого до чисто коричневого цвета с характерным запахом ксилола.

Количество нелетучих веществ ... 50—60%.

Кислотное число (считая на основу) ... не более 30 *мг* КОН.

Работа №7

Получение алкидной (резиловой) смолы методом плавления

Исходное сырье

Масло касторовое	18,8
Глицерин 100%-ный	15,4
Фталевый ангидрид	18,8
Ксилол	47,0
	100%

Приборы: реактор с мешалкой и обратным холодильником;
термометр;
электроплитка или газовая горелка.

В реактор отвешивают 188 *г* касторового масла и 154 *г* глицерина (считая на 100%-ную концентрацию). Включают обогреватель и по достижении температуры 130—140° постепенно вносят 188 *г* фталевого ангидрида. Содержимое нагревают до 210° в течение 4 час. До 225° нагревают в течение 1 час.

С момента расплавления всего фталевого ангидрида (130—140°) пускают механическую мешалку. При температуре 225—230° смола выдерживается до кислотности 15 *мг* КОН и вязкости 10—30 сек. при растворении ее в этиловом спирте в соотношении 2 : 1. Затем смолу охлаждают до 130° и заливают 470 *г* ксилола. Раствор перемешивается и фильтруется.

Показатели готового продукта

Внешний вид — жидкость от светло-желтого до желто-коричневого цвета.

Вязкость (по вискозиметру ФЭ-36 сопло № 2)	не менее 55 сек.
Содержание летучих веществ	не более 55%.
Кислотное число основы	не более 15 *мг* КОН.
Содержание фталевого ангидрида	не менее 35,5%.

Работа № 8

Изготовление алкидной смолы азеотропным методом

Исходное сырье

	На основу	На раствор
Масло касторовое	46.65	25,66
Глицерин дистиллированный (100%-ный)	17,51	9,63
Ангидрид фталевый	35,84	19,71
Ксилол каменноугольный и нефтяной	—	45,00
	100%	100%

Приборы: реактор с мешалкой;
обратный холодильник;
аппарат Дина—Старка;
термометр;
баллон с CO_2;
электроплитка или газовая горелка.

В реактор вносят 260 *г* касторового масла, 99 *г* глицерина, 220 *г* фталевого ангидрида и 8 *г* первой порции ксилола. Затем пускают ток CO_2 и начинают нагрев до температуры 130—140°. Когда расплавится фталевый ангидрид, включают мешалку. Затем температуру реакционной массы поднимают до 150—160°. При этом начинается выделение смеси ксилола и воды. После того как температура достигнет 200°, в смесь вносят 8 *г* второй порции ксилола. При температуре 200—205° массу выдерживают в реакторе до вязкости 50%-ного раствора смеси ксилола 90—110 сек. по ВЗ-4 при 20°. Достигнув необходимой вязкости, нагрев прекращают и дают массе остыть до 150—160°, после чего заливают ксилол. Раствор смолы фильтруют.

Показатели готового продукта

Внешний вид — однородная прозрачная жидкость (без технических примесей).

Цвет по йодометрической шкале	56—52.
Вязкость по ВЗ-4 при 18—20° в ксилоле	не более 150 сек.
Кислотное число (на основу)	30 *мг* КОН.
Количество нелетучих веществ	50±2%.

Работа №9

Изготовление алкидной смолы с касторовым маслом

Исходное сырье

Масло касторовое	63,60
Глицерин (100%-ный)	12,70
Ангидрид фталевый	23,70
	100%

Приборы: реактор с мешалкой;
обратный холодильник;
аппарат Дина—Старка;
термометр;
баллон с CO_2;
электроплитка или газовая горелка.

В реактор вносят 212 *г* касторового масла, 42 *г* глицерина и 79 *г* фталевого ангидрида, после чего содержимое нагревают до 240°. В процессе работы, по достижении температуры 90°, следят за вспениванием массы. При температуре 120—130° включают механическую мешалку и весь дальнейший процесс ведут с перемешиванием и с периодической подачей углекислоты над поверхностью содержимого реактора. По достижении 240° открывают реактор и дальнейший нагрев до 255° ведут медленно.

При температуре 255 ±5° массу в реакторе выдерживают до окончания процесса дегидратации касторового масла. Этот процесс контролируется вязкостью 50%-ного раствора смолы в уайт-спирите (по вискозиметру ВЗ-4 при 20°), которая в процессе дегидратации падает, а, достигнув наиболее

низкой точки, начинает расти. Минимум вязкости и соответствует окончанию процесса дегидратации касторового масла. Этот минимум вязкости 50%-ного раствора смолы в уайт-спирите различен для каждой партии касторового масла и лежит примерно в пределах 20—35 сек.

По окончании процесса дегидратации, т. е. по достижении основного минимума вязкости, массу в реакторе охлаждают до 240° и при этой температуре выдерживают до вязкости 50%-ного раствора смолы в уайт-спирите не ниже 80 сек. Затем смолу охлаждают и при температуре не выше 130° при работающей мешалке постепенно вводят ксилол. Раствор смолы фильтруют.

Показатели готового продукта

Вязкость по вискозиметру ВЗ-4 при 20°	25—65 сек.
Кислотное число на смолу	не более 15 *мг* КОН.
Количество нелетучих веществ	50±2%.

Работа № 10

Изготовление пентафталевого алкида

Исходное сырье

	На основу	На раствор
Масло подсолнечное*	60,22	33,53
Масло хлопковое	—	—
Масло соевое	—	—
Фталевый ангидрид	24,69	22,18
Пентаэритрит	14,19	7,90
Линолеат свинца	0,30	0,17
Резинат кальция	0,60	0,33
Уайт-спирит	—	17,95
Тяжелый растворитель	—	17,94
	100%	100%

Приборы: реактор с мешалкой;
обратный холодильник;
аппарат Дина—Старка;
термометр;
баллон с CO_2;
электроплитка или газовая горелка.

В реактор вносят 319 *г* подсолнечного масла, 3,1 *г* резината кальция и поднимают температуру до 130—150°, после чего пускают мешалку и содержимое реактора продолжают нагревать до 230°. При температуре 230° в течение 1 час. в реактор вводят линолеат свинца в количестве 1,6 *г* и пентаэритрит в количестве 75 *г* в пересчете на 100%-ный пентаэритрит. (При внесении пентаэритрита возможно вспенивание, поэтому внесение ведут осторожно.) Далее содержимое реактора нагревают до 245°. Во время повышения температуры идет процесс переэтерификации масла. Полнота реакции переэтерификации контролируется по полной растворимости пробы основы в этиловом спирте (ректификате) в соотношении 1 : 1 (по объему). Проверку полноты переэтерификации проводят через каждые 15—20 мин. по достижении температуры 230°. Как только основа полностью растворится в спирте в указанном соотношении, дальнейший подъем температуры прекращают и начинают вносить фталевый ангидрид.

* Может быть заменено хлопковым или соевым.

Если при достижении температуры 245° растворимость основы в этиловом спирте не наступает, содержимое реактора выдерживают при этой температуре до полной растворимости пробы основы в этиловом спирте. По окончании переэтерификации в реактор при непрерывно работающей мешалке небольшими порциями вносят 130 *г* фталевого ангидрида. При очень быстром внесении фталевого ангидрида возможно сильное вспенивание и выбрасывание реакционной массы из реактора.

После этого содержимое реактора нагревают до 245° и ведут полимеризацию до конечной вязкости основы (уплотнение по методу «пузырька воздуха» 48 ±2%). Определение вязкости основы начинают с момента достижения температуры 220°.

Если указанное уплотнение основы наступит раньше, чем температура в реакторе достигнет 245°, процесс полимеризации считается законченным.

По окончании полимеризации в реактор пускают ток CO_2. Основе дают остыть до 170° и заливают 195 *г* уайт-спирита и 195 *г* тяжелого растворителя. Раствор смолы фильтруется.

Показатели готового продукта

Кислотность основы должна быть выше 30 *мг* КОН, а вязкость должна соответствовать 48 ±2% уплотнения по методу «пузырька воздуха».

Работа № 11

Получение невысыхающего касторового глифталя

Исходное сырье

	Основа
Масло касторовое	44,8
Глицерин (100%-ный)	16,9
Фталевый ангидрид	32,5
Диэтиленгликоль	3,5
Малеиновый ангидрид	2,3
	100%

Приборы: реактор с мешалкой и обратным холодильником;
термометр;
масляная баня;
вакуум-насос;
электроплитка.

В реактор помещают 224 *г* касторового масла, 85 *г* глицерина (из расчета на 100%-ный глицерин) и реакционную массу нагревают с максимальной скоростью до 225—230° при работающей мешалке. Переэтерификацию проводят при этой температуре в течение 2 час.

После окончания переэтерификации в реакторе создают разрежение до 40—50 *мм рт. ст.* и равномерно вносят 166 *г* фталевого ангидрида. Затем температуру поднимают до 220° и проводят этерификацию фталевым ангидридом. По достижении кислотного числа реакционной смеси не более 25 *мг* КОН постепенно вносят 17,5 *г* диэтиленгликоля и 11,5 *г* малеинового ангид-

рида. Уплотнение смолы проводят при температуре 220—215° до достижения вязкости 50%-ного раствора смолы в толуоле 80—100 сек. (по ВЗ-4 при 20°) и кислотного числа не более 30 *мг* КОН.

Затем смоле дают охладиться до 180° и заливают растворитель— толуол (из расчета получения 50 ±1%-ного раствора). Раствор фильтруют.

Показатели готового продукта

Вязкость по ВЗ-4 при 20° (50%-ный раствор в толуоле) . . . . . . 150—200 сек.
Кислотное число раствора не более 15 *мг* КОН.
Сухой остаток . . . . 50±1% (по весу).
Раствор, нанесенный наливом на чистую стеклянную пластинку, должен быть прозрачным и не должен иметь механических примесей.

Работа № 12

Получение глифталевой смолы на основе изофталевой кислоты

Исходное сырье

Масло льняное	62
Глицерин (100%-ный)	12
Изофталевая кислота	26
	100%

Приборы: реактор с мешалкой и обратным холодильником;
термометр;
масляная баня;
баллон с CO_2;
электроплитка или газовая горелка.

В реактор помещают 247,5 *г* масла, 47,5 *г* глицерина (100%-ного) и массу нагревают до 180°, при этом над поверхностью ее пропускают слабый ток CO_2. Затем при работающей мешалке вводят 0,125 *г* глета и нагревают содержимое до 240°. Процесс переэтерификации проводят в течение 2 час. Окончание переэтерификации фиксируют по растворимости пробы переэтерификата в этиловом спирте (ректификате). Переэтерификат должен растворяться в спирте в соотношении не менее чем 1 : 5.

По окончании переэтерификации реакционную массу охлаждают до температуры 230° и начинают постепенно в течение 1 час. вносить изофталевую кислоту в количестве 105 *г*. После этого температуру смолы в течение 1 час. поднимают до 250° и при работающей мешалке и пропускании CO_2 производят уплотнение продукта конденсации до достижения вязкости 60%-ного раствора в ксилоле 60 сек. по ВЗ-4. По достижении указанной вязкости выключают обогрев, смолу охлаждают до 165—170° и растворяют в смеси уайт-спирита и ксилола (1 : 1) из расчета получения 50%-ного раствора смолы. (Сначала вносят уайт-спирит, а после ксилол.) Раствор фильтруют.

Показатели готового продукта

Кислотное число смолы . . . . не более 15 *мг* КОН.
Вязкость 60%-ного раствора в ксилоле . . . 60—90 сек. по ВЗ-4.

Работа № 13

Синтез гидроксилсодержащего этиленгликольглицеринового полиэфира себациновой кислоты

Исходное сырье

Себациновая кислота	66,5
Глицерин	20,1
Этиленгликоль	13,4
	100%

Приборы: трехгорлая колба с мешалкой (рис. 12);
обратный холодильник;
прибор Дина—Старка;
термометр;
баллон с CO_2;
баня масляная;
электроплитка или газовая горелка.

В колбу помещают 60,6 *г* себациновой кислоты, 18,4 *г* глицерина и 12,2 *г* этиленгликоля и начинают нагрев масляной бани до температуры 170°. После того как себациновая кислота расплавится, включают мешалку и продолжают вести нагрев содержимого при 170° в течение 4,5—5 час. до тех пор, пока кислотное число смолы не станет равным 20—24 *мг* КОН.

Процесс этерификации себациновой кислоты смесью спиртов ведут в токе углекислоты.

Параллельно отмечают количество выделившейся воды при реакции полиэтерификации.

У полиэфира наряду с кислотным числом определяют и гидроксильное число.

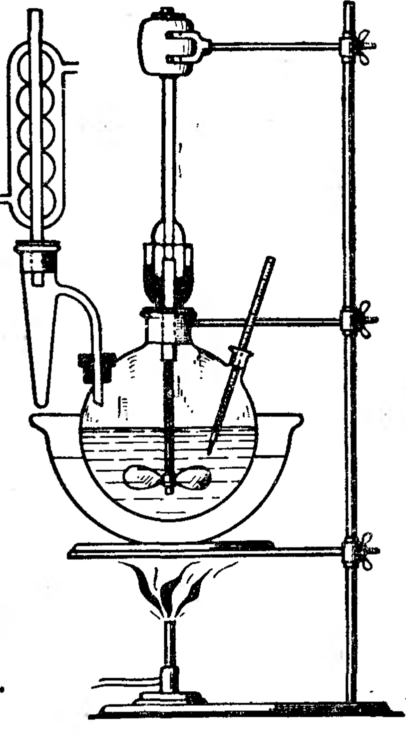


Рис. 12. Колба с мешалкой и холодильником для получения поликонденсационных смол

Показатели готового продукта

Внешний вид	твердая смола (непрозрачная)
Кислотное число	20—21 *мг* КОН
Растворимость в циклогексаноне	полная
Гидроксильное число	220—260 *мг* КОН

Работа № 14

Получение смол из кремнийорганических соединений

Исходное сырье

Этилтриоксимоносилан.
Этиловый спирт.

Приборы: колба круглодонная (емкость 300 *мл*) с мешалкой и холодильником;

водяная баня;
термометр;
перегонный прибор.

В круглодонную колбу емкостью 300 *мл*, снабженную обратным холодильником, мешалкой и термометром, помещают 48 *г* этилтриоксимоносилана и 50 *г* этилового спирта (75%-ного). Колбу ставят на водяную баню и при помешивании нагревают, постепенно повышая температуру смеси до 90°. Через 2 час. берут (стеклянной палочкой) пробу, помещают ее на чистое стекло и наблюдают, образуется ли пленка после испарения растворителя.

Процесс конденсации заканчивается после 3—4-часового нагревания. После окончания реакции конденсации продукт помещают в колбу Вюрца, соединенную с наклонным холодильником, и отгоняют спирт до тех пор, пока не получится раствор 35—40%-ной концентрации. Полученный продукт испытывают по следующим показателям: вязкость, растворимость и выход смолы.

3. Феноло-формальдегидные смолы

Феноло-альдегидными смолами принято называть высокомолекулярные продукты, получаемые взаимодействием соединений, содержащих альдегидные группы, с различными фенолами. Наибольшее применение находят смолы, получаемые взаимодействием формальдегида с фенолами. Из фенолов чаще всего применяют фенол, о-крезол, м-крезол, п-крезол, 2,3-ксиленол, 3,4-ксиленол, 2,5-ксиленол, 3,5-ксиленол, п-третбутилфенол, п-третамилфенол, диметилфенил-п-крезол, п, п′-диоксидифенилпропан (дифенилолпропан). Помимо указанных фенолов можно применять резорцин, п-третгексилфенол, п-третоктилфенол и многие другие. Из альдегидов при изготовлении лаковых смол используют преимущественно формальдегид. ругие альдегиды, например уксусный, масляный, бензойный, фурфурол, а также параформ, применяются редко. Наиболее изучена реакция поликонденсации фенола с формальдегидом, получившая широкое практическое применение. При этой реакции исключительно большое влияние на свойства продуктов оказывает соотношение исходных компонентов. Если количество формальдегида не превышает эквимолекулярного по отношению к количеству фенола, образуются термопластичные полимеры, называемые новолаками. Если же формальдегид взят в избытке, образуются продукты конденсации, называемые резолами. Резолы тоже плавки и растворимы, но в отличие от новолаков способны при нагревании переходить в неплавкое и нерастворимое состояние, т. е. в стадию резита. Свойства фенольных смол могут быть весьма разнообразны в зависимости от химического строения исходных компонентов, их молярных соотношений, применяемого катализатора (кислотный или щелочной), условий проведения реакции поликонденсации, наличия модифицирующих добавок. В частности, от указанных факторов зависит способность смол к отвердеванию, их цвет, хрупкость, растворимость в растворителях и совместимость с маслами. В качестве катализаторов реакций поликонденсации фенола с альдегидами применяются HCl, H_3PO_4, $(COOH)_2$ и другие кислоты, а также NaOH, NH_4OH, $Ba(OH)_2$. Реакции, протекающие при взаимодействии фенола с формальдегидом, могут быть представлены следующими схемами:

Образование полиметиленоксифениленов линейного строения

OH — фенол $+ CH_2O$ $\xrightarrow[\text{в кислой среде}]{\text{при избытке фенола}}$

OH, CH_2OH → OH, $-CH_2-$, OH

OH, $-CH_2-$, OH

OH, CH_2OH → $HO-\langle\rangle-CH_2-\langle\rangle-OH$

→ OH, $-CH_2-$]$_{4-8}$ – OH, *

новолаки

Образование полиметиленоксифениленов пространственного строения

OH — фенол $+ CH_2O$ $\xrightarrow[\text{в щелочной среде}]{\text{при избытке } CH_2O}$

* Звездочками показаны возможные места присоединения метиленовых групп.

резол

резит

Феноло-формальдегидные смолы, применяемые для получения лакокрасочных материалов, можно подразделить на следующие группы:

1. Феноло-формальдегидные смолы немодифицированные: а) на основе фенола и его метилзамещенных (крезолов, ксиленолов); б) на основе алкил- и арилзамещенных фенолов.

2. Феноло-формальдегидные смолы, модифицированные спиртами, канифолью, маслами и смешанными эфирами смоляных и жирных кислот.

3. Феноло-формальдегидные смолы, совмещенные с другими смолами — мочевино-формальдегидными, эпоксидными и т. п.

Смолы на основе замещенных фенолов, в частности, на паратретичном бутилфеноле растворяются в маслах (так называемые 100%-ные смолы). В зависимости от соотношения фенола и формальдегида эти смолы могут быть резольными и новолачными. Смолы на замещенных фенолах широко применяются для изготовления масляных лаков. Повышенное качество покрытий получается в том случае, когда в состав лака из этих смол входит льняное и тунговое масло. Благодаря тому, что п-замещенные фенолы имеют по два подвижных водорода, они при конденсации с альдегидами способны к образованию полимерных соединений, имеющих линейное строение:

где R — углеводородный радикал.

Модификация феноло-формальдегидных смол смоляными кислотами канифоли, спиртами (бутиловым) и растительными маслами осуществляется для улучшения совместимости этих смол с другими смолами (алкидными, эпоксидными, акриловыми и др.), а также для улучшения эксплуатационных свойств лаков и красок. В результате бутанолизации феноло-формальдегидных смол последние приобретают следующее строение

Продукты бутанолизации поликонденсата дифенилолпропана с формальдегидом получаются путем этерификации бутанолом тетраалкоголя дифенилолпропана. Полученный продукт состоит из смеси три- и тетрабутилпроизводных тетраметилолдифенилолпропана:

Бутанолизированные продукты конденсации трикрезола с формальдегидом, а также одноименные продукты, получаемые из смеси ксиленолов и фенола с формальдегидом, приобрели очень важное значение для изготовления покрытия на основе эпоксидно-феноловых композиций. Бутанолизация феноло-формальдегидных смол позволяет получать смолы на основе обычного фенола, совмещенного с тунговым маслом.

√ Работа № 15

Поликонденсация фенола с формальдегидом в кислой среде (получение новолака)

Исходное сырье

Фенол, формалин (40%-ный раствор), концентрированная HCl.

Приборы: колба круглодонная (емкостью 500 *мл*) с обратным холодильником;
водяная баня;
термометр на 150°;
электроплитка.

Реакция проводится в приборе, показанном на рис. 13. Навески 37,6 *г* фенола и 15 *г* 40%-ного раствора формалина помещают в круглодонную колбу и взбалтывают до полного растворения фенола. Затем добавляют 0,5 *г* концентрированной HCl, соединяют колбу с обратным холодильником и нагревают на водяной бане при 90—100° до резкого разделения смоляного и водного слоев. Содержимое колбы сливают в фарфоровую чашку, дают отстояться и сливают верхний водный слой. Оставшуюся в чашке жидкую смолу промывают теплой водой до нейтральной реакции (проба по метилоранжу) и высушивают при обычном давлении, постепенно повышая температуру смолы до 200°.

Показатели готового продукта

Температура размягчения по Кремер—Сарнову	90—95°.
Растворимость в спирте или ацетоне . . .	полная.
Содержание свободного фенола	2—5%.

√ Работа № 16

Поликонденсация фенола с формальдегидом (получение резола)

Исходное сырье

Фенол, формалин (40%-ный раствор), аммиак (25%-ный раствор).

Приборы: колба круглодонная (емкостью 500 *мл*);
шариковый холодильник;
водяная баня;
термометр на 150°.

В круглодонную колбу (рис. 13) помещают 17,5 *г* фенола, 17,75 *г* 40%-ного формалина и 1,5 *г* 25%-ного аммиака. Смесь нагревают на водяной бане с обратным холодильником, поддерживая температуру 90°. Примерно через полчаса содержимое колбы мутнеет и разделяется на два слоя: верхний — водный и нижний — смоляной. Нагревание продолжают еще 1 час, переливают содержимое колбы в фарфоровую чашку, охлаждают и сливают верхний слой. Полученный продукт промывают водой до нейтральной реакции на лакмус, добавляют 3—5 *мл* спирта и высушивают в вакуум-сушильном шкафу при температуре 50—65° и остаточном давлении 400—500 *мм рт. ст.* По мере обезвоживания полимер становится прозрачным. Высушенный полимер (резол) выливают в пробирку и нагревают в термостате при постепенном повышении температуры от 60 до 120° до полного отвердевания, т. е. до превращения в резит.

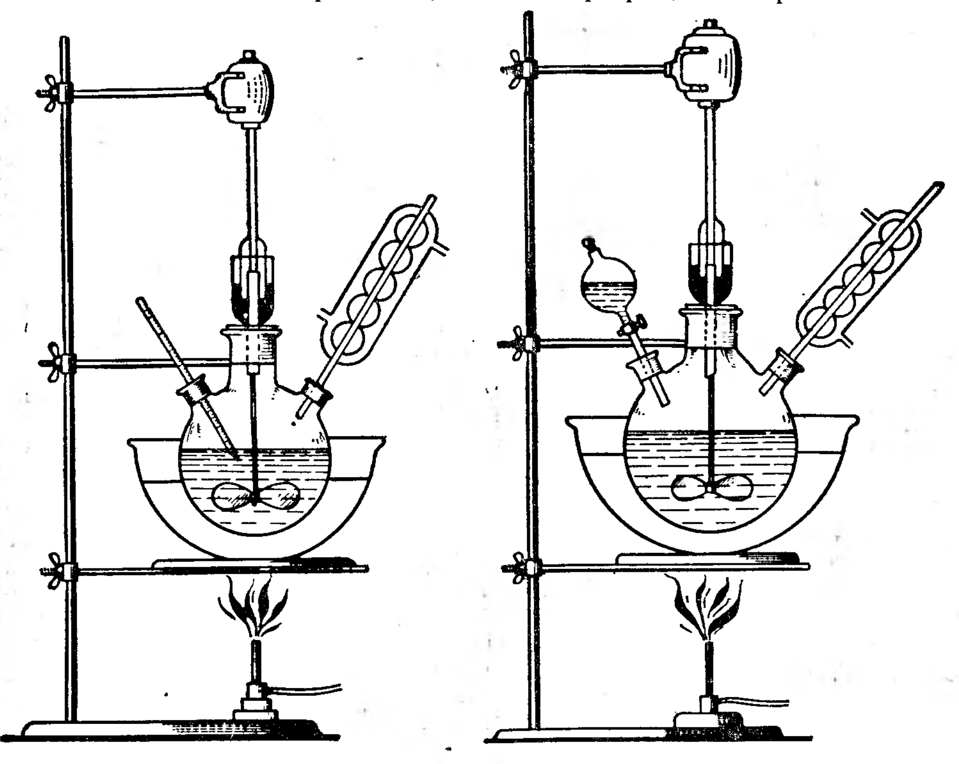


Рис. 13. Колба с мешалкой и обратным холодильником для получения феноло-формальдегидных смол

Рис. 14. Колба с капельной воронкой, мешалкой и холодильником для получения модифицированных феноло-формальдегидных смол

Показатели готового продукта

Содержание свободного фенола	0,5—1,0%.
Степень отвердевания экстрагированием . . .	80—90%.

Работа № 17

Синтез феноло-формальдегидной смолы (эмульсионной) на п-третичном бутилфеноле

Исходное сырье

П-третичный бутилфенол	18,32
NaOH (10%-ный раствор)	3,66
Формалин	18,32
H_2SO_4 (10%-ный раствор)	4,74
Вода	54,96
	100%

Поливиниловый спирт — 1% от п-третичного бутилфенола (добавляется в виде 10%-ного раствора).

Карбоксиметилцеллюлоза — 1% от п-третичного бутилфенола (добавляется в виде 5%-ного раствора).

Приборы: колба с мешалкой, с прямым и обратным холодильником;
делительная воронка;
стакан фарфоровый;
баня водяная;
термометр на 150°;
вакуум-насос;
электроплитка.

В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещают 105 *г* воды, 0,35 *г* поливинилового спирта (10%-ный раствор) и 0,35 *г* карбоксиметилцеллюлозы (5%-ный раствор). Температуру поднимают до 95—96° и вносят 35 *г* парабутилфенола. Выдерживают 20—30 мин. для стабилизации эмульсии.

При температуре 95—96° постепенно вносят 35 *г* формалина и, хорошо перемешав, начинают вводить 7 *г* 10%-ного раствора щелочи. Щелочь подается постепенно. Конденсацию ведут в течение 3 час. После окончания процесса конденсации смесь охлаждают до 45° и подкисляют 10%-ным раствором серной кислоты в количестве 9 *г*.

Для отделения верхнего слоя конденсат переносят в делительную воронку и оставляют стоять примерно 3 час. Отмывку смоляного конденсата производят на делительной воронке горячей водой до прекращения реакции промывных вод с $BaCl_2$ (разрушение эмульсии при промывке можно осуществить добавлением раствора щавелевой кислоты).

После промывки конденсат должен иметь pH=6,3—6,7. Затем конденсат подвергают вакуум-сушке. После сушки смолу нагревают под вакуумом при 130—140° до тех пор, пока температура размягчения смолы не станет выше 50°. Готовую смолу выливают на противень.

Показатели готового продукта

Кислотное число	20—25 *мг* KOH.
Температура размягчения	60—70°.
Растворимость в этиловом спирте (1:1)	полная.

Работа № 18

Синтез феноло-формальдегидной смолы, модифицированной тунговым маслом

Исходное сырье

Фенол	26,84
Формальдегид	17,04
Аммиак жидкий синтетический	6,29
Бутанол	30,40
Тунговое масло	11,75
Ксилол	7,68
	100%

Приборы: колба с мешалкой, холодильником и капельной воронкой (рис. 14);
термометр;
вакуум-насос;
масляная баня;
электроплитка.

Смола представляет собой бутанолизированный диметилолфенол, модифицированный тунговым маслом. Часть метилольных групп через простую эфирную связь соединена с бутанолом. Тунговое масло при высокой температуре присоединяется к молекуле фенольной смолы с образованием хромановых колец.

В реакции участвуют 1 моль фенола и 2 моля формальдегида.

OH + $2CH_2O \xrightarrow{NH_3}$ OH, CH_2OH, CH_2OH

Эта реакция происходит в присутствии основного катализатора — аммиака, который способствует присоединению формальдегида к фенолу.

Процесс обезвоживания смолы под вакуумом необходим для реакции конденсации:

5 [OH, CH_2OH, CH_2OH] → OH, OH, OH, CH_2, CH_2, CH_2OH, CH_2OH, CH_2, CH_2, CH_2, HOH_2C, CH_2OH, OH, OH + $5H_2O$

Для отгонки воды и достижения необходимой вязкости к смоле прибавляют бутанол. Бутанол необходим также для смягчения реакции с тунговым маслом и для предохранения продукта от свертывания при прибавлении масла.

OH, OH, OH, $H_9C_4OH_2C$, CH_2, CH_2, CH_2OH, $CH_2OC_4H_9 + H_2O$, CH_2, CH_2, CH_2, HOH_2C, OH, OH

Тунговое масло реагирует с феноло-спиртами по следующей схеме:

$$\text{(фенолоспирт: бензольное кольцо с OH и } CH_2OH) + \begin{matrix} \diagdown C \\ \| \\ C \diagup \end{matrix} \longrightarrow \text{(хромановое кольцо: O, C—, C—, } CH_2) + H_2O$$

Здесь имеет место образование хроманового кольца. Получается продукт, обладающий ценными свойствами для лаков. Пленка высыхает без морщин и узоров.

В колбу отвешивают 50 *г* формалина и разбавляют водой до 30%-ной концентрации. Затем добавляют 0,1 *г* 25%-ного раствора аммиака. Смесь тщательно перемешивается при температуре 18—20°. Затем в другую колбу помещают фенол (30 *г*) и при температуре 65° перемешивают до полного его расплавления, после чего при указанной температуре в течение 30 мин. в колбу вносят ранее приготовленную смесь формалина с аммиаком (65% от всего количества формалина). Включается вакуум и смола обезвоживается при возможно низкой температуре (40—45°) и остаточном давлении 25—40 *мм рт. ст.* Обезвоживание производится до тех пор, пока капля смолы, взятая на стекло, не станет совершенно прозрачной и не мутнеющей при охлаждении.

В конце вакуум-отгонки, когда отогнано расчетное количество воды, находящейся в формалине, отбираются пробы для определения вязкости. Вязкость неразбавленного продукта должна быть 18—20 сек. по ВЗ-4 при 20°.

После установления вязкости при температуре 65° в смолу в течение 15 мин. вносится вторая порция смеси формалина и аммиака (оставшиеся 35%). Снова производится обезвоживание под вакуумом при температуре 40—55° до вязкости смолы, равной 5—6 мин. по ВЗ-4 при 20° (без разбавления).

Примечание. После загрузки второй порции смеси формалина и аммиака вязкость определяется часто.

При недостаточном вакууме или при слишком длительном обезвоживании вязкость смолы может оказаться значительно большей. Увеличение вязкости выше 9 мин. может привести к желатинизации смолы во время дальнейшей обработки с бутанолом и тунговым маслом при высокой температуре.

К обезвоженной смоле добавляется 40 *г* бутанола при температуре 40—50°. Смесь тщательно перемешивается, затем фильтруется через марлевый фильтр.

Очищенный конденсат помещают в колбу и добавляют бутанольный раствор тунгового масла в количестве 13,3 *г* и 6,7 *г* бутанола. Смесь перемешивается при температуре 40—55°. После этого приступают к медленной отгонке бутанола и образующейся реакционной воды. Первые капли дистиллята начинают появляться при температуре около 105—110°. После отгона 60% дистиллята начинают брать пробы на вязкость.

По достижении вязкости 2—2,5 сек. в смолу вводится 18 *г* ксилола при температуре 125—130° и определяется сухой остаток готового продукта.

Показатели готового продукта

Вязкость по ВЗ-4 при 20° в толуоле (1 : 1)	11—13 сек.
Сухой остаток (высушенный в течение 2 час. при 170°)	40—55%.
pH водной вытяжки из смеси с поваренной солью	6—6,5.

Работа № 19

Получение крезоло-формальдегидной смолы

Исходное сырье

Трикрезол	47,6
Формалин (30%-ный)	47,4
Аммиак (25%-ный)	5,0
	100%

Приборы: колба круглодонная с мешалкой и обратным холодильником;
термометр;
баня водяная или масляная;
делительная воронка;
вакуум-насос;
электроплитка.

Вначале в колбу вносят половину трикрезола (122 *г*) и нагревают до 80—90°. При этой температуре при перемешивании вводят смесь формалина 109,5 *г* (44% от общего количества) и аммиака 12,3 *г* (50% от общего количества). Смесь вводят в течение 20 мин. Температуру следует держать не выше 65°. Затем при 65° добавляют остаток трикрезола (122 *г*), оставшиеся 12,2 *г* аммиака и 97,2 *г* формалина (40% от общего количества) в течение 30 мин. И, наконец, по окончании внесения смеси вводят оставшиеся 41,8 *г* 16%-ного формалина. Процесс конденсации ведут при 65—70° до исчезновения запаха формалина в отобранной пробе, что достигается примерно за 2 час.

По окончании реакции конденсации мешалку останавливают и реакционная масса в течение 30 мин. разделяется на два слоя: верхний — водный и нижний — смоляной. Воду сливают с помощью сифона, смолу сушат под вакуумом при 60—70° и разрежении 650—700 *мм рт. ст.* Сушка ведется при перемешивании и заканчивается по достижении прозрачности смолы, что определяется пробой на стекле. После окончания сушки смолу быстро нагревают до 80—85° и выдерживают 3—5 мин.

Смолу сливают в противни тонким слоем.

Показатели готового продукта

Температура размягчения по Кремер—Сарнову . . . . 37—47°.

Работа № 20

Синтез тетраалкоголя дифенилолпропана (продукта конденсации дифенилолпропана

$$HO-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OH$$

и формальдегида при соотношении 1 моль : 4 молям)

Этот продукт используется для получения бутанолизированных феноло-спиртов.

Исходное сырье

Дифенилолпропан	53,3
Формальдегид (100%-ный)	28,0
Едкий натр (100%-ный)	18,7
	100%

Приборы: колба с мешалкой и обратным холодильником;
вакуум-воронка;
стакан;
водяная и масляная баня;
термометр;
вакуум-насос;
электроплитка.

В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, вносят 280 *г* формалина (30%-ного) и включают мешалку. При температуре 20° медленно, в течение 1 час., вводят 160 *г* дифенилолпропана. После этого смесь охлаждается до 18° и при этой температуре через воронку очень медленно в нее вводится 170 *г* раствора едкого натра (33%-ного). Затем температура поддерживается на уровне 25°. Цвет реакционной смеси постепенно переходит из слабо-желтого в темно-красный. По окончании внесения едкого натра конденсация продолжается еще 12 час. в условиях непрерывного перемешивания при температуре не выше 20—25°.

По окончании конденсации жидкость фильтруют и оставляют для созревания. Процесс отстаивания (созревания) сводится к выдерживанию щелочного конденсата при температуре не выше 25° в течение 10 дней.

Осаждающаяся во время созревания смолы муть в отстойнике периодически отделяется от основного раствора, так что щелочной конденсат после 10 дней отстаивания становится совершенно прозрачным и принимает темно-красный цвет. Удельный вес раствора составляет примерно 1,14—1,21 (при 20°), а щелочность раствора (индикатор метилоранж) находится в пределах 8,0—9,2%.

После 10-дневного отстаивания щелочной конденсат подкисляют (нейтрализуют) раствором серной кислоты 50%-ной концентрации.

После вызревания щелочной конденсат дифенилолпропана — тетраалкоголь помещают в колбу, снабженную мешалкой и термометром, и пускают мешалку. При температуре 25° медленно, в течение 3—4 час., вводится 50%-ный раствор серной кислоты. Температура при этом иногда повышается на 5—6°. Тогда реакционную смесь охлаждают до 25—30° и подкисление продолжают до тех пор, пока величина pH не достигнет 6,3—6,7.

К концу подкисления (H_2SO_4 вводится не на все рассчитанное количество, а несколько меньше) кислотность проверяется по индикатору (универсальный «Идеал») или титрованием водного слоя (на 10 *г* водного слоя расходуется 10 *мл* 0,5 н. NaOH). Если почему-либо было введено больше серной кислоты, чем полагается для достижения pH=6,3—6,7, то добавляется щелочной конденсат, часть которого оставляют для этой цели в начале подкисления. Если же такого нет, то вводят 33%-ный раствор щелочи до точного установления на точную концентрацию ионов Н. К концу подкисления конденсата температуру необходимо поддерживать 30—32° (точно) для того, чтобы удержать образующийся при подкислении сернокислый натр (Na_2SO_4) в растворе и тем самым содействовать выпадению тетраалкоголя дефинилолпропана. По окончании процесса подкисления водный слой быстро отделяют от кристаллической массы с помощью декантации.

Тетраалкоголь дифенилолпропана представляет собой аморфную массу желтоватого цвета. В некоторых случаях тетраалкоголь получается в виде жидкой массы.

Промывка тетраалкоголя ведется в колбе при перемешивании. Обезвоживание и дальнейшая промывка продолжается на вакуум-фильтре до отсутствия ионов SO''_4 (проба на $BaCl_2$). Влажная масса переносится на противень.

Сушка тетраалкоголя дифенилолпропана производится при температуре 45—50° в вакуум-эксикаторе. Температура плавления сухого продукта 116—122°, выход кристаллически аморфной массы 100%, считая на дифенилолпропан.

Показатели готового продукта

Внешний вид — аморфный порошкообразный продукт серого или розового цвета или вязкая масса темного цвета.

Температура плавления тетраалкоголя дифенилолпропана 116—122°. Тетраалкоголь дифенилолпропана должен растворяться в ксилоле и толуоле.

Работа № 21

Синтез максимально бутанолизированного тетраалкоголя дифенилолпропана — МБП (продукта бутанолизации тетраалкоголя дифенилолпропана)

Исходное сырье

Тетраалкоголь дифенилолпропана	38,5
Бутанол	61,5
	100%

Приборы: колба, снабженная мешалкой;
холодильник;
термометр;
баня масляная;
электроплитка.

Вначале в колбу вносят первую порцию бутанола — 150 *г*, включают обогрев и мешалку, затем небольшими порциями вводят 150 *г* измельченного тетраалкоголя дифенилолпропана. Процесс ведут при температуре 90—95°. При этой температуре весь тетраалкоголь дифенилолпропана переходит в раствор, который должен быть совершенно прозрачным. В случае присутствия мути или кусочков раствор в горячем виде быстро фильтруется, заливается снова, и процесс продолжается с чистым раствором. Величина pH чистого раствора должна быть 6—6,5. В случае отклонения от указанной величины pH добавляется 50%-ная серная кислота или 33%-ный раствор щелочи.

После достижения нужной величины pH температуру реакционной массы доводят до 102—105° и поддерживают ее в течение нескольких часов. Затем температуру медленно поднимают до 112° и ведут отгон дистиллята. Общее количество дистиллята за этот период должно составлять 50—54 *мл*, из них бутанола 18—40 *мл*, а воды 13—14 *мл* (примерно).

Далее вносится вторая порция бутанола в количестве 45 *г*. Смесь при этом несколько охлаждается и температура падает до 100—102°, но быстро опять поднимается до 112° и процесс бутанолизации проводится далее.

емпература при этом опять медленно поднимается, достигая 122°. Общее оличество дистиллята за этот период составляет около 16 *мл*, из них бутаол 12—13 *мл*, а вода 3,0—3,2 *мл*. После этого добавляется третья порция утанола в количестве 5 *г* и смесь подвергается дальнейшей дистилляции. емпература в третьей стадии процесса постепенно поднимается и достиает максимальной температуры 150°.

На первых двух стадиях протекает основной процесс бутанолизации, а третьей стадии происходит дополнительная бутанолизация с отгоном изытка бутанола. При этом реакционная вода в дистилляте должна почти тсутствовать.

Четвертая стадия процесса заключается в отгоне следов бутанола из еакционной массы под вакуумом. Для этой цели смесь охлаждают до)—75° и приступают к отгонке, постепенно поднимая температуру до 115° разрежая вакуум до 500—700 *мм*. Вязкость смолы в растворе ксилола : 1) по ВЗ-4 12—17 сек.

После отгонки бутанола готовая смола при температуре не ниже 60° ильтруется через 2—3 слоя марли. Выход готового продукта должен ыть 130—140% (считая на тетраалкоголь дифенилолпропана).

Показатели готового продукта

одержание бутоксильных групп	не менее 39%.
язкость раствора в ксилоле (1 : 1) при 20° по ВЗ-4	12—20 сек.
астворимость в ксилоле (1 : 1)	полная.
силольный раствор должен разбавляться бензином в соотношении	1 : 1.
ухой остаток	не менее 82%.
овместимость смолы с полистиролом (3:7), считая на сухое вещество	полная.

4. Эпоксидные смолы

Эпоксидные смолы представляют собой продукты конденсации эпилоргидрина и бис-фенолов и содержат в своей цепи реакционноспособные идроксильные и эпоксидные группы. Наибольшее распространение полуили эпоксидные смолы, синтезированные из дифенилолпропана и эпихлоридрина. Эти смолы используют для получения покрытий без каких-либо одифицирующих добавок, не считая отвердителя (гексаметилендиамина). поксидные смолы можно эфиризировать непредельными жирными кислоами, а также кислотами растительных масел.

Эпоксидные эфиры ненасыщенных жирных кислот применяются для зготовления лакокрасочных материалов, высыхающих при нормальной емпературе. Для получения покрытий воздушной и горячей сушки можно рименять эпоксидные смолы, совмещенные с полиамидными, а также с утанолизированной феноло-формальдегидной смолой. Для этой же цели огут быть использованы и реакционноспособные феноло-формальдегидые смолы. Последние, равно как и меламино-формальдегидные смолы, вляются отвердителями эпоксидных смол при повышенной температуре 180—190°). В качестве отвердителей эпоксидных смол используются диизоцианаты, например толуилендиизоцианат. Схема реакций образования поксидных смол из дифенилолпропана и эпихлоргидрина может быть ыражена следующим образом: вначале, при ведении реакции в щелочой среде, получается диглицидный эфир

$$2ClCH_2-\underbrace{CH-CH_2}_{O}+HO-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OH \xrightarrow{NaOH}$$

$$\rightarrow \underbrace{CH_2-CH}_{O}-CH_2-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OCH_2-\underbrace{CH-CH_2}_{O}+$$

$$+NaCl+H_2O$$

Если полученный диглицидный эфир дифенилолпропана нагревать дальше в щелочной среде с дифенилолпропаном, то происходит линейный рост полимера:

$$\underbrace{CH_2-CH}_{O}-CH_2O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-CH_2-\underbrace{CH-CH_2}_{O}+$$

$$+(n-1)\,HO-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OH$$

$$\xrightarrow{NaOH} \underbrace{CH_2-CH}_{O}-CH_2-R-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-$$

$$-CH_2-\underbrace{CH-CH_2}_{O},$$

$$\text{где } R-\left[-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_2-\right]_n$$

В результате реакции образуется смесь полимергомологов со значением n от 2 до 10. Напомним, что содержание пропиленоксидных групп $-CH_2-\underbrace{CH-CH_2}_{O}$ в эпоксидной смоле, выраженное в процентах, носит название эпоксидного числа. При проведении реакции образования эпоксидных смол необходимо следить за тем, чтобы не было гидролиза эпихлоргидрина, вызываемого избытком щелочи, с образованием ангидроглицерина и эфира глицерина. Гидролиз протекает по эпоксидной группе с образованием гидроксильной; кроме того, может иметь место полимеризация по эпоксидной группе. Эпоксидные смолы получаются с молекулярным весом от 450 до

3800. Смолы с низким молекулярным весом представляют собой вязкие жидкости, а смолы с большим молекулярным весом — твердые продукты, имеющие температуру плавления до 150°. При синтезе низкомолекулярных эпоксидных смол берут двойное количество эпихлоргидрина по отношению к дифенилолпропану. Для получения эпоксидных смол с большим молекулярным весом на 1 моль дифенилолпропана нужно взять от 1,05 до 1,6 молей эпихлоргидрина. Синтез эпоксидных смол с повышенным молекулярным весом осуществляется методом сплавления низкомолекулярной эпоксидной смолы с дифенилолпропаном при температуре 170—200°. Для отвердевания эпоксидных смол в большинстве случаев применяют алифатические первичные амины: этилендиамин, гексаметилендиамин, полиэтиленполиамин и др. При отвердевании происходит размыкание эпоксидного кольца с образованием химической связи между линейными макромолекулами. При этом водородные атомы аминогрупп образуют с кислородом эпоксидных групп новые гидроксильные группы (отмечены пунктиром):

$$
\begin{array}{l}
CH_2-CH(OH)-CH_2-R-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-CH_2-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2} \\
\;| \\
NH \\
\;| \\
(CH_2)_m \\
\;| \\
NH \\
\;| \\
CH_2-CH(OH)-CH_2-R-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-CH_2-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2}
\end{array}
$$

(Значение *R* см. на стр. 105). Дальнейшая реакция приводит к образованию соединения пространственного строения. Количество диамина, применяемого для отвердевания эпоксидной смолы, должно быть стехиометрическим. Диамины добавляются к растворам эпоксидных смол непосредственно перед их использованием. Эпоксидные смолы с повышенным молекулярным весом могут быть отверждены двухосновными кислотами и фосфорной кислотой. Если эпоксидные смолы отверждаются феноло-формальдегидными смолами, то процесс идет при 175—180°, чаще в присутствии фосфорной кислоты. При этом количество вводимой феноло-формальдегидной смолы может доходить до 70% от веса эпоксидной смолы.

Для нужд лакокрасочной промышленности химической промышленностью выпускаются следующие марки эпоксидных смол: Э-40, Э-41, Э-44, Э-30, Э-30Т, а также эмульсионные эпоксидные смолы Э-33, Э-15, Э-05 и Э-10.

Работа № 22

Получение низкомолекулярной эпоксидной смолы

Исходное сырье

	в вес. %	в молях
Дифенилолпропан	47,84	1
Эпихлоргидрин	35,88	1,85
NaOH (технический 100%-ный)	16,28	1,94
	100%	

Приборы: колба с мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой;
термометр;
баня водяная.

Изготовление смолы производится в колбе, снабженной мешалкой и обогреваемой водяной баней. В нее вносят 179 *г* эпихлоргидрина и 239 *г* дифенилолпропана, массу тщательно перемешивают и через капельную воронку добавляют равномерной струей в течение 2 час. первую порцию щелочи —81,1 *г* (65% от общего количества) в виде 15%-ного водного раствора. При этом нужно следить, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 85° (реакция экзотермична).

После введения первой порции щелочи проводят конденсацию в течение 1 час. при температуре 55—65°, затем вводят вторую порцию щелочи — 27,5 *г* (22% от общего количества) в течение 15—20 мин. и проводят конденсацию в течение часа при температуре 65—70°. Третью порцию щелочи (13% от общего количества) вводят сразу и проводят конденсацию в течение 45 мин. при температуре 70—75°.

По окончании конденсации в колбу заливают воду, содержимое нагревают до 60—70° и массу перемешивают в течение 15—20 мин. После выключения мешалки смола оседает на дно в течение 20—30 мин. Воду с осадка смолы сливают при помощи сифона и повторяют промывку декантацией 3—5 раз. Промытую смолу растворяют в толуоле (в соотношении 1 : 1), продувают CO_2 в течение 30—40 мин. до нейтральной реакции по фенолфталеину, дают отстояться раствору в течение 5—8 час. и водный отстой сливают.

Раствор смолы в толуоле подвергают вакуум-отгонке (отгоняется азеотропная смесь воды с толуолом) при температуре 50—75° и остаточном вакууме 100—150 *мм рт. ст.* После удаления воды раствор охлаждают до 30° и фильтруют. Профильтрованный раствор смолы в толуоле снова вводят в колбу и из раствора смолы отгоняют толуол при температуре 60—110° и остаточном вакууме 100—150 *мм рт. ст.* Смолу с вязкостью 25—27 сек. (по ВЗ-4 при 20°) сливают в тару.

Показатели готового продукта

Внешний вид — прозрачная вязкая смола от желтого до коричневого цвета.

Эпоксидное число	от 15 до 20%.
Число омыления	не выше 0.
Сухой остаток	не ниже 92%.
Смола растворима (1 : 1) в толуоле или ацетоне	

Работа № 23

Получение эпоксидной смолы среднего молекулярного веса

Исходное сырье

	Вариант I	Вариант II
Эпоксидная смола (низкомолекулярная)*	93,5	90,0
Дифенилолпропан	6,5	10,0
	100%	100%

* Эпоксидное число может колебаться от 15—16% до 19—20% (см. работу № 22).

Приборы: стакан фарфоровый;
мешалка;
термометр;
электроплитка или газовая горелка.

В фарфоровый стакан, снабженный мешалкой, отвешивают 93,5 *г* предварительно нагретой эпоксидной смолы (низкомолекулярной) и 6,5 *г* дифенилолпропана. Массу нагревают при непрерывном перемешивании до 170—180° и выдерживают при этой температуре в течение 4 час.

Процесс ведут до достижения температуры размягчения смолы «по кольцу и шару» 73—82° и степени полимеризации не ниже 30%. Смолу сливают на противень.

Показатели готового продукта

Внешний вид — прозрачная смола желтого цвета	
Эпоксидное число	9—12 %
Температура размягчения по «кольцу и шару»	73—82°

Работа № 24

Получение эпоксидной смолы более высокого молекулярного веса

Исходное сырье

	Вариант I	Вариант II
Эпоксидная смола (низкомолекулярная)*	88,0	82,0
Дифенилолпропан	12,0	18,0
Триэтаноламин (катализатор)	—	—
	100 %	100%

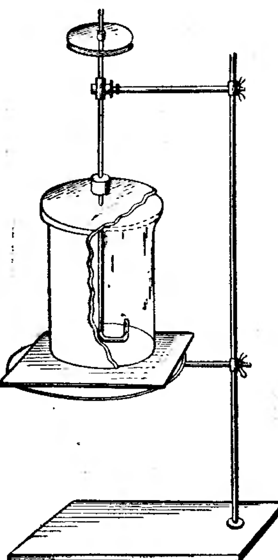


Рис. 15. Прибор для получения эпоксидных смол. Фарфоровый стакан с мешалкой и крышкой

Приборы: стакан фарфоровый с мешалкой;
термометр;
газовая горелка или электроплитка.

В фарфоровый стакан, снабженный мешалкой (рис. 15), вносят 88 *г* предварительно разогретой эпоксидной смолы (низкомолекулярной) и 12 *г* дифенилолпропана, затем вводят катализатор триэтаноламин (расчетное количество). Смолу нагревают при непрерывном перемешивании до 160—170° и выдерживают при этой температуре до температуры размягчения по «кольцу и шару» 88—98°. Скорость сополимеризации определяют по плите. Она должна быть не ниже 30 сек. Смолу сливают на противень.

Показатели готового продукта

Внешний вид — прозрачная смола от светло- до темно-желтого цвета.	
Эпоксидное число	6—8%
Температура размягчения по «кольцу и шару»	88—98°

* Эпоксидное число 15—16%; 19—20% (см. работу № 22).

Работа № 25

Получение высокомолекулярной эпоксидной смолы

Исходное сырье

	Эпоксидное число 15—15,9	Эпоксидное число 19—19,9
Эпоксидная смола (с содержанием хлора не более 0,2%)	78	74
Дифенилолпропан	22	26
Триэтаноламин	—	—
	100%	100%

Приборы: фарфоровый стакан с крышкой;
баллон с CO_2;
мешалка;
термометр;
электроплитка или газовая горелка.

В фарфоровый стакан, снабженный мешалкой, помещают 78 *г* предварительно нагретой эпоксидной смолы (низкомолекулярной), 22 *г* дифенилолпропана и триэтаноламин. Массу нагревают при непрерывном перемешивании до 145—150°. При этой температуре проводят выдержку под током инертного газа до температуры размягчения по «кольцу и шару» 94—96°.

Смолу быстро сливают на противень.

Показатели готового продукта

Температура размягчения по «кольцу и шару»	95—105°
Эпоксидное число	1—3%
Удельный вес	1,19

Работа № 26

Получение модифицированной эпоксидной смолы (1-й вариант)

Исходное сырье

Раствор полиэфирной смолы (66,7%-ный) (см. раб. № 4)	43,16
Эпоксидная смола (низкомолекулярная) (см. раб. № 22)	23,51
Ксилол	33,33
	100%

Приборы: колба с обратным холодильником;
термометр;
баня масляная;
электроплитка.

В колбу с мешалкой вносят 23,3 *г* эпоксидной смолы (низкомолекулярной), добавляют 46,7 *г* ксилола и смесь перемешивают до полной однородности. Для модификации в колбу вносят 130 *г* 66,7%-ного раствора глифталевой смолы (см. раб. № 4), затем включают мешалку и обогрев. Процесс взаимодействия указанных смол ведут в колбе с обратным холодильником при температуре кипения ксилола не выше 150°. Процесс считается законченным, когда кислотное число будет не более 5 и вязкость в пределах 30—45 сек. по ВЗ-4 при 20°. Раствор фильтруется через фланель или асбестовую вату.

Показатели готового продукта

Сухой остаток	45±2%.
Вязкость по ВЗ-4 при 18—20°	30—45 сек.
Эпоксидное число (считая на сухое)	не более 3%.
Кислотное число (считая на сухое)	не более. 4,5 *мг* КОН.

Работа № 27.

Получение модифицированной эпоксидной смолы (2-й вариант)

Исходное сырье

Раствор полиэфира (66,7%-ный) (см. раб. № 5)	65,0
Эпоксидная смола (66,7%-ная) низкомолекулярная (см. раб. № 22)	35,0
	100%

Приборы: колба с обратным холодильником;
термометр;
баня масляная;
электроплитка.

Сначала приготовляют раствор эпоксидной смолы (низкомолекулярной) в колбе с мешалкой. В колбу отвешивают 46,7 *г* тетралина и 23,3 *г* эпоксидной (низкомолекулярной) смолы, затем смесь перемешивают до получения прозрачного однородного раствора. Прозрачность определяется пробой на стекле.

Для модификации смолы в колбу вносят 70 *г* 66,7%-ного раствора эпоксидной (низкомолекулярной) смолы и 130 *г* раствора полиэфира. Процесс ведут при температуре 145—150°. Реакция считается законченной, если кислотное число будет не более 3 *мг* КОН (считая на сухое). При этом вязкость полученной смолы должна быть в пределах 8—11 мин. по ВЗ-4 при 18—20°.

Раствор фильтруется через фланель или асбестовую вату.

Показатели готового продукта

Сухой остаток	66±2%.
Кислотное число не более	3 *мг* КОН.
Вязкость по ВЗ-4 при 18—20°	8—11 мин.

Работа № 28

Получение низкомолекулярной эпоксидной смолы (эмульсионной)

Исходное сырье

	В молях	На 100%-ное сырье	Вес. %
Дифенилолпропан	1	20,27	20,23
Эпихлоргидрин	1,33	10,95	11,14
Едкий натр (100%-ный)	1,529	5,44	36,20
Вода водопроводная	—	63,34	32,43
		100%	100%

Приборы: реактор с мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой;
баня водяная;
термометр до 100°;
воронка Бюхнера;
электроплитка.

В реактор помещают 324 *г* дифенилолпропана, 178 *г* 98%-ного эпихлоргидрина, включают мешалку и поднимают температуру до 50°. Смесь перемешивают до получения однородной массы, после чего вносят 13 *г* 5%-ного водного раствора карбоксиметилцеллюлозы и 519 *г* воды. Реакционная масса перемешивается при 50° 15 мин., затем постепенно в течение 40 мин. через капельную воронку вводят 579 *г* 15%-ного раствора NaOH.

В процессе введения щелочи температура смеси в колбе не должна быть выше чем 50°. По окончании внесения раствора едкого натра реакционную массу нагревают до 90° и при этой температуре проводят конденсацию в продолжение 2 час. Затем содержимое колбы охлаждают до 25°, останавливают мешалку и дают реакционной массе отстояться в течение 15 мин. После удаления верхнего слоя (надсмольная вода) на воронке Бюхнера смолу промывают несколько раз водой, температура которой должна быть 20—25°.

В дальнейшем смолу измельчают в присутствии воды при 90—98° в соотношении 1 : 1,5 (считая на сухую смолу). Затем воду отделяют на воронке Бюхнера и промывание повторяют несколько раз. Отмытая смола сушится при температуре 30—35° до содержания в ней влаги не более 5%. Выход смолы должен составить 110—115% от внесенного дифенилолпропана.

Показатели готового продукта

Внешний вид — мелкие крупинки от кремового до светло-серого цвета в зависимости от цвета исходного дифенилолпропана.

Содержание влаги	не более 5%.
Температура размягчения (по методу «кольца и шара»)	65—70°.
Эпоксидное число	9,0—11,0%.
Содержание водорастворимого хлора	не более 0,15%
Содержание общего хлора	не более 0,68%.
Реакция водной вытяжки (по фенолфталеину)	нейтральная.
Цвет 30%-ного раствора в этилцеллозольве по йодометрической шкале	9—12.
Удельный вес при 20°	1,15.

Смола растворяется в кетонах, эфирах, в бутиловом спирте и высших спиртах.

Работа № 29.

Получение эпоксидной смолы среднего молекулярного веса эмульсионным методом

Исходное сырье

Дифенилолпропан	24,87
Эпихлоргидрин	11,60
Едкий натр	5,27
Карбоксиметилцеллюлоза	0,2 (от дифенилолпропана)
Вода	58,26
	100%

Приборы: колба с мешалкой и обратным холодильником;
баня водяная;
воронка Бюхнера;
термометр до 100°;
электроплитка.

В колбу помещают 260 *г* дифенилолпропана, 123 *г* эпихлоргидрина и 50 *г* воды, включают мешалку и поднимают температуру до 50° ($n^*=200$ *об/мин.*). Смесь перемешивают около 30 мин. до получения однородной массы, после чего добавляют 10,4 *г* 5%-ного раствора карбоксиметилцеллюлозы и 559 *г* воды. Реакционная масса перемешивается при 50° в течение 15 мин., после чего постепенно, в течение 40 мин. через капельную воронку вносят 458 *г* 12%-ного раствора едкого натра. В процессе подачи щелочи температура в колбе не должна быть выше 50°. После внесения раствора едкого натра реакционную массу нагревают до 90° и при этой температуре проводят конденсацию 2 час.

По окончании конденсации содержимое колбы охлаждают до 25°, останавливают мешалку и дают реакционной массе отстояться в течение 15 мин. После удаления верхнего слоя воды на вакуум-фильтре смолу промывают несколько раз водой, температура которой должна быть 20—25°. В дальнейшем смолу измельчают в смеси с водой (25—30°) в соотношении 1 : 1,5 (считая на сухую смолу). Затем воду отделяют на воронке Бюхнера и измельчение повторяют или промывают смолу горячей водой.

Отмытая смола сушится при температуре 45—50° до содержания в ней влаги не более 5%. Выход смолы должен составить 110—115% от внесенного дифенилолпропана.

Показатели готового продукта

Цвет от кремового до серого.

Температура размягчения	70—80°.
Эпоксидное число	4,5—7,0%.
Содержание хлора	не более 0,1%.
Содержание органического хлора	не более 0,3%.
Едкий натр	отсутствует.
Содержание влаги	не более 5%.
Удельный вес	1,13.

Схема реакции получения эмульсионной смолы:

$$7\ HO-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OH + 8\,CH_2\underset{O}{-}CH-CH_2Cl + 8\,NaOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_2\underset{O}{-}CH-CH_2O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-\left[-OCH_2-CH(OH)-CH_2O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-\right]_{5,5}-OCH_2-CH\underset{O}{-}CH_2 + 8\,NaCl + 8\,H_2O$$

* Здесь *n* — число оборотов мешалки.

Работа № 30

Получение высокомолекулярной эпоксидной смолы (из эмульсионной)

Исходное сырье

Эмульсионная эпоксидная смола (см. раб. № 28)	88,55
Дифенилолпропан (очищенный)	11,45
Пиперидин	—
	100%

Приборы: колба с мешалкой, воздушным холодильником и приспособлением для пропускания азота;
баллон с азотом;
капельная воронка;
термометр;
электроплитка.

Эпоксидную смолу получают в колбе, снабженной мешалкой и воздушным холодильником, который имеет приспособление для пропускания азота в реакционную массу.

В колбу вносят 177,1 *г* эпоксидной эмульсионной смолы (низкомолекулярной) и в течение 30 мин. в массу смолы пропускают азот для удаления воздуха из колбы. Затем поднимают температуру до 90°, включают мешалку и выдерживают массу при 90—110° в течение 30 мин. для удаления остаточной влаги из смолы. По прекращении вспенивания реакционную массу охлаждают до 85—90° и добавляют через капельную воронку 0,177 *г* пиперидина. Затем поднимают температуру до 150° и постепенно в течение 30 мин. вносят 22,9 *г* дифенилолпропана. К концу внесения, в виду экзотермичности реакции, температура поднимается до 180°. Сплавление смолы с дифенилолпропаном проводят при 170—175° до достижения температуры размягчения 115—125° по «кольцу и шару». Смолу при 160—170° сливают на противень.

Показатели готового продукта

Температура размягчения по «кольцу и шару»	118—125°.
Эпоксидное число	1,5—2,5%.
Растворимость в ксилоле и целлозольве	полная.

Реакции могут быть представлены следующей схемой:

$$2\ CH_2\underset{O}{-}CH-CH_2O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-\left[-OCH_2-CH(OH)-CH_2O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-\right]_2-OCH_2-CH\underset{O}{-}CH_2 +$$

$$+\ 2HO-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \overset{O}{\overbrace{CH_2-CH}}-CH_2O-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-C_6H_4-\Big[-OCH_2-\overset{OH}{CH}-$$

$$-CH_2O-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-C_6H_4-\Big]_6-OCH_2-\overset{O}{\overbrace{CH-CH_2}}$$

Полученная смола дополнительно реагирует с дифенилолпропаном по схеме:

$$\overset{O}{\overbrace{CH_2-CH}}-CH_2O-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-C_6H_4-\Big[-OCH_2-\overset{OH}{CH}-$$

$$-CH_2O-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-C_6H_4-\Big]_6-OCH_2\overset{O}{\overbrace{CH-CH_2}}+$$

$$+\ nHO-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-C_6H_4-OH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \overset{O}{\overbrace{CH_2-CH}}-CH_2O-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-C_6H_4-\Big[-OCH_2-\overset{OH}{CH}-$$

$$-CH_2O-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-C_6H_4-\Big]_{14}-OCH_2-\overset{O}{\overbrace{CH-CH_2}}$$

Одновременно проходит полимеризация по эпоксидной группе и присоединение эпоксидной группы к вторичному гидроксилу смолы.

Молекулярный вес, определенный эбулиоскопическим методом в диоксане 3500

Удельный вес при 20° . . . . 1,1—1,15

Работа № 31

Получение эпоксидных эфиров в среде растворителя

Исходное сырье

Эпоксидная смола (с эпоксидным числом 7,5) (см. раб. № 24)	56,6	—
Эпоксидная смола (эмульсионная) (см. раб. № 29) .	—	56,6
Жирные кислоты дегидратированного касторового масла (с кислотным числом не менее 170) . .	—	37,7
Жирные кислоты льняного масла	37,7	—
Ксилол	5,7	5,7
	100%	100%

Приборы: колба с мешалкой и холодильником:
аппарат Дина—Старка;
баня масляная;
баллон с CO_2;
электроплитка.

В колбу вносят мелко раздробленную эпоксидную смолу, жирные кислоты растительного масла и ксилол. Колбу закрывают, подают слабый ток углекислоты и начинают нагрев на масляной бане. По достижении температуры 130—140° включают мешалку и массу размешивают. Затем продолжают постепенно (в течение 1—1,5 час.) нагревать до 190—195° и при этой температуре выдерживают смесь до тех пор, пока она не перестанет пениться. Далее температуру поднимают до 220—230°, выдерживают массу до достижения требуемого кислотного числа (не более 8 *мг* KOH) и скорости полимеризации 15—18 сек. (проба на плите).

Отгоняющиеся во время реакции пары ксилола и реакционной воды конденсируются в холодильнике и стекают в ловушку аппарата Дина—Старка, в которой вода собирается в нижней части; ксилол по переливной трубке возвращается в реакционную колбу. После окончания процесса этерификации температуру снижают до 130—140°, добавляют ксилол и размешивают в течение часа до получения однородного раствора.

Эпоксиэфир фильтруют через фильтр из асбестовой ваты.

Показатели готового продукта

Сухой остаток . . . . 45—50%.
Вязкость по ВЗ-4 . . . . 65 сек.
Кислотное число . . . . не более 8 *мг* KOH.

Ниже приводится схема реакции получения эпоксиэфиров:

$$\text{I.}\quad -\overset{H}{\underset{\diagdown O \diagup}{C-CH_2}} + O=\underset{R}{\overset{H-O}{C}} \longrightarrow -\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\underset{O-\overset{}{C}(=O)-R}{CH_2}$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{c}\mid\\ HC-CH_2\\ \mid\quad\ \mid\\ OH\quad O\\ \quad\ \mid\\ \quad O=C\\ \quad\ \mid\\ \quad R\end{array} + \begin{array}{c}HO\\ \mid\\ O=C\\ \mid\\ R\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}\mid\\ HC-CH_2\\ \mid\quad\ \mid\\ O\quad\ O\\ \mid\quad\ \mid\\ O=C\quad C=O\\ \mid\quad\ \mid\\ R\quad\ R\end{array} + H_2O$$

5. Азотсодержащие смолы (мочевино- и меламино-формальдегидные)

Мочевино- и меламино-формальдегидные смолы получаются в результате поликонденсации мочевины или меламина с формальдегидом. Общая схема процесса не изменяется, если вместо мочевины использовать тиомочевину. Исключительная реакционная способность формальдегида позволяет ему вступать в реакцию со многими органическими соединениями, имеющими подвижные атомы водорода, в частности с аминами и амидами. Протекание реакции мочевины с формальдегидом зависит от pH среды. В нейтральной или слабощелочной среде реакция на первой стадии протекает с образованием кристаллических моно- и диметилолмочевин:

$$\begin{array}{c}NH_2\\ \mid\\ CO\\ \mid\\ NH_2\end{array} + CH_2O \longrightarrow \begin{array}{c}NHCH_2OH\\ \mid\\ CO\\ \mid\\ NH_2\end{array} \qquad \begin{array}{c}NH_2\\ \mid\\ CO\\ \mid\\ NH_2\end{array} + 2\,CH_2O \longrightarrow \begin{array}{c}NHCH_2OH\\ \mid\\ CO\\ \mid\\ NHCH_2OH\end{array}$$

При взаимодействии молекул монометилолмочевины между собой получаются полиметиленмочевины линейного строения:

$$2n \begin{array}{c}NH-CH_2OH\\ \mid\\ CO\\ \mid\\ NH\end{array} \longrightarrow H-\left[\begin{array}{c}-N-CH_2-N-CH_2-\\ \mid\qquad\quad \mid\\ CO\qquad\ CO\\ \mid\qquad\quad \mid\\ NH_2\qquad NH_2\end{array}\right]_n-OH + (2n-1)\,H_2O$$

Полученные продукты растворимы и неспособны самопроизвольно переходить в неплавкое и нерастворимое состояние.

Диметилольные производные мочевины, вступая во взаимодействие между собой, образуют растворимую линейно-циклическую полиметиленмочевину следующего строения:

$$\begin{array}{c}-N-CH_2-\\ \mid\\ CO\\ \mid\\ -N-CH_2-\end{array}\left[\begin{array}{c}-N-CH_2-\\ \mid\\ CO\\ \mid\\ -N-CH_2-\end{array}\right]_n\begin{array}{c}-N-CH_2-\\ \mid\\ CO\\ \mid\\ -N-CH_2-\end{array}$$

В том случае, когда мочевина с формальдегидом нагреваются в нейтральной или слабокислой среде (pH=5—7), происходит образование смолообразных гидрофильных продуктов, способных переходить в неплавкое стеклообразное состояние.

Первоначальные продукты этой реакции имеют линейное строение:

$$\begin{array}{c}-N-CO-NH-CH_2-\\ \mid\\ CH_2OH\end{array}\left[\begin{array}{c}-N-CO-NH-CH_2-\\ \mid\\ CH_2OH\end{array}\right]_n\begin{array}{c}-N-CO-NH-\\ \mid\\ CH_2OH\end{array}$$

В результате взаимодействия метилольных групп с водородом аминогрупп (NH) или путем возникновения эфирных связей между метиленовыми группами образуются пространственные структуры

$$\begin{array}{c}\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2OH\\ \qquad\qquad\qquad\qquad \mid\\ -N-CO-NH-CH_2-N-\\ \mid\\ CH_2\\ \mid\\ -CO-N-CH_2-N-CO-\\ \qquad\qquad \mid\\ \qquad\qquad CH_2OH\end{array} \quad \text{или} \quad \begin{array}{c}-N-CO-NH-CH_2-\\ \mid\\ CH_2\\ \mid\\ O\\ \mid\\ CH_2\\ \mid\\ -N-CO-NH-CH_2-\end{array}$$

Следовательно, при взаимодействии мочевины с формальдегидом получается смесь продуктов типа полиметилол- и полиметиленмочевины линейного, линейно-циклического и пространственного строения. Для превращения диметилолмочевины из водорастворимого продукта в продукт, растворимый в органических растворителях, ее этерифицируют высшими спиртами, например бутиловым. В качестве катализатора этерификации применяют различные кислоты: фосфорную, муравьиную, щавелевую и фталевую. Количество связанного бутанола в смоле колеблется от 0,5 до 1,0 моля на 1 моль диметилолмочевины. Схематично процесс образования бутанолизированной смолы можно представить следующим образом:

$$\begin{array}{c}HN-CH_2OH\\ \mid\\ C=O\\ \mid\\ HN-CH_2OH\end{array} + C_4H_9OH \longrightarrow \begin{array}{c}HNCH_2-O-C_4H_9\\ \mid\\ C=O\\ \mid\\ HN-CH_2OH\end{array} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{array}{l}HN-CH_2-O-C_4H_9\\ \ \mid\\ C=O\\ \ \mid\\ HN-CH_2-N-CH_2-O-C_4H_9\\ \qquad\qquad\ \mid\\ \qquad\qquad C=O\\ \qquad\qquad\ \mid\\ \qquad\qquad HN-CH_2-N-CH_2-O-C_4H_9\\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad\ \mid\\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad C=O\\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad\ \mid\\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad HN-CH_2OH\end{array}$$

Такая смола получается при соотношении реагирующих компонентов 1 моль мочевины, 2 моля формальдегида и 1 моль бутанола. Можно полагать что строение мочевино-формальдегидной бутанолизированной смолы более сложно, чем это показано на схеме. В смоле имеются поперечные связи и очевидно могут образовываться шестичленные кольца. Четырехуглеродная алкильная цепь в бутоксиметилолмочевине оказывает влияние на уменьшение количества поперечных связей в смоле, на растворимость смолы в углеводородах и на совместимость с алкидными и другими смолами. Уменьшение количества бутанола с 1 до $^2/_3$ моля при этерификации диметилолмочевины приводит к уменьшению ее растворимости в углеводородах и спиртах

и способствует образованию поперечных связей. Способность мочевино-формальдегидных смол к растворению в уайт-спирите регулируется соотношением формальдегида и мочевины, вводимых в реакцию. При взаимодействии меламина с формальдегидом образуется ряд метилоламинов.

Состав метилоламинов зависит от соотношения реагентов, pH среды, температуры и продолжительности реакции. Для получения меламино-формальдегидных смол, применяемых в лакокрасочной промышленности, берут повышенное количество формалина. Далее метилоламины подвергают этерификации бутанолом. В практике чаще получают меламино-формальдегидную смолу при одновременной реакции всех компонентов в слабокислой среде. Обычно при синтезе лаковых меламиновых смол применяют на 1 моль меламина от 5 до 6 молей формальдегида и избыток бутанола. При реакции этерификации метилоламина с бутанолом берут от 1 до 2 молей спирта.

В результате процесса бутанолизации и поликонденсации метилолмеламина образуется полимер следующего строения

```
   HN—CH2OH                          HN—CH2OH
     |                                 |
     C                                 C
   /   \\                            /   \\
  N     N                          N     N
  ||    |                          ||    |                 CH2
  C     C—N—CH2—O—CH2—N—C     C—N<       >O
   \\  /    |              |       \\  /                CH2
    N      CH2            CH2       N
           |              |
           O              O
           |              |
           C4H9           C4H9
```

Меламино-формальдегидные смолы, подобно мочевино-формальдегидным, без добавки пластификаторов образуют прозрачные, но хрупкие пленки, обладающие плохой адгезией, поэтому их обычно совмещают с алкидными смолами. Продолжительность отвердевания меламино-алкидных лаков и эмалей на 25—40% меньше, чем мочевино-алкидных при той же температуре и аналогичных соотношениях. Они менее склонны к пожелтению при сушке, чем мочевино-алкидные лаки и эмали, и превосходят последние по устойчивости к действию воды, щелочей, растворителей и атмосферы.

Работа № 32

Синтез мочевино-формальдегидной смолы, модифицированной бутанолом

Исходное сырье

Мочевина техническая	17,05
Формалин технический	24,01
Ангидрид фталевый дистиллированный	0,26
Бутанол технический	58,68
	100%

Аммиачная вода, сольвент, этиловый спирт.

Приборы: колба круглодонная с обратным и прямым холодильником;
термометр;
стакан;
воронка Бюхнера;
водяная баня;
электроплитка.

В колбу помещают 28,4 *г* мочевины и 28,4 *г* воды, включают мешалку с затвором и подогревают содержимое на водяной бане до 80—85°. При этой температуре происходит растворение мочевины. При полном растворении мочевины раствор не должен содержать твердых взвешенных частиц. Готовый раствор мочевины переносят в стакан.

Затем в колбу вносят 39,6 *г* формальдегида (100%-ного) и доводят аммиаком pH среды до 7.

К формалину при работающей мешалке постепенно добавляют водный раствор мочевины с температурой 80—85°. После внесения раствора мочевины, не прекращая перемешивания, при включенном прямом холодильнике при температуре 40—60°, под вакуумом, при разрежении 600—700 *мм рт. ст.* отгоняют воду в количестве, равном 50% от общего количества воды, внесенной с формалином, аммиаком и раствором мочевины.

После отгона воды холодильник переключают на обратный, включают нагрев и при постоянном перемешивании вносят в колбу половинное количество бутанола $\left(\frac{95,8}{2}\ г\right)$ и 0,5 *г* фталевого ангидрида. Затем вносят остальное количество бутанола и поднимают температуру до 90—94°; при этой температуре реакционную массу в течение часа перемешивают. После этого содержимое колбы охлаждают до 60°, и, не прекращая перемешивания, находящийся в колбе бутанольный раствор мочевино-формальдегидного конденсата (смолы) подвергают обезвоживанию при температуре 45—65° и разрежении 600—730 *мм рт. ст.* При вакуум-сушке отгоняется дистиллят (смесь воды с бутанолом). Температура, при которой отгоняется дистиллят, зависит от величины вакуума и состава отгоняемой смеси.

При проведении вакуум-сушки смоляного конденсата первую добавку бутанола (32,4 *г*) дают после отгонки 6,50 *мл* дистиллята. Вторую добавку технического бутанола в количестве 15,0 *мл* дают после отгона 110,0 *мл* дистиллята и третью добавку бутанола в количестве 10,0 *мл* дают после отгона 15,0 *мл* дистиллята. Каждую последующую добавку технического бутанола в количестве 10,0 *мл* дают после отгонки 150,0 *мл* до тех пор, пока температура в колбе не поднимется до 62°. Процесс вакуум-сушки заканчивают при температуре 65°.

По окончании вакуум-сушки, т. е. по достижении в реакторе температуры 65°, проверяют вязкость смолы и производят отгонку бутанола под вакуумом при разрежении 500—700 *мм рт. ст.* и температуре 65—90°.

В стадии «глубокой» отгонки бутанола периодически определяют вязкость смолы, причем первое определение вязкости производят не позже чем через 45 мин. после начала отгонки и далее не реже чем через каждые 30 мин. Для определения вязкости в стадии «глубокой» отгонки готовят раствор, состоящий из 100 *г* смолы и 40 *г* бутанола.

Вязкость определяют при температуре 18—20° по ВЗ-4. «Глубокую» отгонку продолжают до тех пор, пока вязкость раствора смолы не достигнет 75—100 сек.

Постановку смолы на тип производят после «глубокой» отгонки, добавляя в нее 40 *г* бутанола или смесь растворителей (сольвент с этиловым спиртом и бутанол с этилгликолем) для доведения вязкости раствора смолы до 58—65 сек.

Фильтрация раствора мочевино-формальдегидной смолы производится через бумажный фильтр на воронке Бюхнера.

Показатели готового продукта

Цвет по йодометрической шкале	не более 7.
Вязкость по ВЗ-4 при 18—20°	48—58 сек.
Содержание сухого вещества	48—52%.
Совместимость смолы с ксилолом в соотношении 1:1	полная.
Совместимость смолы с резиловой смолой* № 90 (раствор смолы в ксилоле или сольвенте) и алкидной смолой № 135** (раствор смолы в ксилоле) в соотношении 1:1	полная.
Высыхание пленки лака на испытуемой смоле с резиловой смолой № 90 (48—52% жирности) при соотношении 1:1 в течение часа при температуре 100—110°	должно быть без отлипа.
Содержание свободного формальдегида в готовом продукте	не более 4%.

Работа № 33

Синтез меламино-формальдегидной смолы, модифицированной бутанолом

Исходное сырье

Меламин перекристаллизованный	9,96
Формалин технический	17,15
Бутанол технический	42,16
Ангидрид фталевый дистиллированный	0,08
Аммиак жидкий	1,05
Ксилол	29,6
	100%

Приборы: колба круглодонная с обратным и прямым холодильником; термометр; стакан; воронка для фильтрации под вакуумом; водяная баня; электроплитка.

В колбу вносят 118,0 *мл* бутанола и 48,2 *мл* формалина (в расчете на 100%-ный CH_2O), затем включают мешалку и нагревают смесь до температуры 60—62°, после чего добавляют 2,94 *мл* 25%-ного аммиака и доводят pH до 6,3—6,8. Далее в колбу небольшими порциями при перемешивании вводят в течение 45 мин. 28,0 *г* меламина, смешанного с 0,236 *г* фталевого ангидрида. Затем реакционную массу нагревают до 75—76° и выдерживают при этой температуре 40 мин. По окончании процесса конденсации нагрев прекращают, реакционную массу охлаждают до 58—62° и приступают к высушиванию смолы.

Отгонка дистиллята (смесь воды с бутанолом) из смолы ведется с помощью прямого холодильника при вакууме 600—730 *мм рт. ст.* и температуре 45—65°.

---

* Невысыхающий касторовый алкид средней жирности.

** Высыхающий касторовый алкид, жирный.

В ходе обезвоживания постепенно поднимают температуру с 45 до 65° и периодически добавляют сухой бутанол. Первый раз добавляют бутанол в количестве 64,0 *мл* после отгона 100,0 *мл* дистиллята. Последующие две добавки бутанола в количестве 20,0 *мл* производятся после отгона еще 60,0 *мл* дистиллята. После же отгона каждых последующих 30,0 *мл* дистиллята в колбу добавляют по 10,0 *мл* бутанола.

Отгонку дистиллята и добавление бутанола продолжают до тех пор, пока температура массы в колбе не поднимется до 62°; процесс вакуум-сушки смолы останавливают при температуре 65°.

Отгонку бутанола под вакуумом проводят при разрежении 600—730 *мм рт. ст.* и температуре 55—65°. Через каждые 30—45 мин. проверяют вязкость смолы по вискозиметру ВЗ-4 при 18—20° раствора. По достижении вязкости раствора 65—85 сек. отгонку бутанола прекращают.

Затем при температуре 65—85° добавляют 40,0 *мл* бутанола и массу перемешивают. Вязкость раствора смолы должна быть 55—65 сек.

Фильтрация бутанольного раствора меламино-формальдегидной смолы проводится на фильтре через слой асбестового волокна.

Показатели готового продукта

Цвет по йодометрической шкале	не более 7.
Вязкость смолы при ВЗ-4 при 18—20°	30—50 сек.
Содержание сухого вещества	48—52%.
Совместимость смолы с ксилолом в соотношении 1:1	полная.
Совместимость смолы с ксилольным раствором касторового алкида (40—50%-ной жирности) в соотношении 1:1	полная.
Высыхание пленки лака в течение часа при температуре 100—110°	должно происходить без отлипа.
Содержание свободного формальдегида в готовом продукте	не более 4%.

Б. СИНТЕЗ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ СМОЛ

1. Поливинилацетатные эмульсии

Продукты полимеризации винилацетата ($CH_2{=}CHOC{-}O{-}CH_3$) в виде эмульсий (водной дисперсии) имеют большое значение для лакокрасочной промышленности. Весьма ценным свойством водных дисперсий полимерных соединений является то, что в водной эмульсии может быть достигнута значительно большая концентрация полимерной смолы, чем можно получить для растворов поливинилацетата в органических растворителях. Поливинилацетатные водные дисперсии применяются для производства строительных красок, а также для других целей (пропитка бумаги, ткани и т. п.). При применении красок на основе водных дисперсий поливинилацетата устраняется опасность возникновения пожара.

Поливинилацетатные дисперсии совмещаются с обычными пластификаторами, в том числе с дибутилфталатом, чаще всего применяемым для пластификации.

Поливинилацетатные водные дисперсии получаются в результате применения радикальных инициаторов и обычно содержат до 1% свободного мономера. Названные дисперсии содержат небольшие количества уксусной кислоты и благодаря этому имеют кислую реакцию с pH от 4 до 6.

Для нейтрализации полиацетатных дисперсий применяют аммиак, а также окись цинка. В качестве ингибитора коррозии в полиацетатные водные эмульсии вводят нитрит натрия.

Работа № 1

Получение поливинилацетатной эмульсии

Исходное сырье

	В весовых частях
Винилацетат	100
Перекись водорода	1,42
Спирт поливиниловый	7,0
Кислота уксусная (для доведения кислотности до 1,45—1,55%)	
Железо сернокислое	0,005
Вода дистиллированная	80

Приборы: колба с мешалкой;
автоклав на 2—3 *л* (рис. 16);
термометр;
электроплитка.

Для пригстовления водного раствора поливинилового спирта в колбу с мешалкой вносят 42 *г* поливинилового спирта (ПВС) и 455,5 *г* дистиллированной воды. После перемешивания для полного растворения содержимое колбы переносят в автоклав и повторно перемешивают в течение часа при температуре 70°, после чего отбирают пробу для определения содержания сухого остатка, который должен быть в пределах 7,9—8,2% при применении муравьиной кислоты и 8,2—8,6% при применении уксусной кислоты. Затем температуру раствора ПВС понижают до 60—65° и в аппарат вносят 1,05 *г* 50%-ной муравьиной кислоты или 15,6 *г* 50%-ной уксусной кислоты (соблюдая правила техники безопасности).

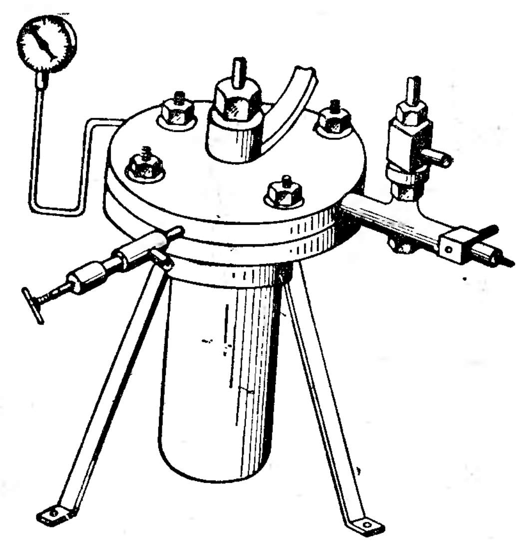


Рис. 16. Лабораторный автоклав из нержавеющей стали для получения полимеризационных смол

Перемешивание при 60—65° продолжают в течение 10 мин., после чего отбирают пробу для определения кислотности раствора. В данном случае кислотность выражается концентрацией уксусной кислоты в весовых процентах. Она должна быть на уровне 1,45—1,55%.

Если кислотность ниже нормы, снова добавляют уксусную или муравьиную кислоту.

После достижения требуемой кислотности в реактор вводят раствор сернокислого железа (3 *мг* $FeSO_4$ в 5 *см*^{3} воды) и при работающей мешалке в течение 30 мин. пропускают CO_2 для удаления кислорода, так как кислород, попадающий из воздуха при перемешивании, снижает скорость реакции. Затем через капельную воронку в реактор вводят 3 *г* перекиси водорода и 300 *г* винилацетата, содержимое аппарата нагревают до 64—65° и ведут полимеризацию до прекращения кипения реакционной смеси. Затем вновь пускают мешалку и вводят еще 3 *г* перекиси водорода и 300 *г* винилацетата, продолжая процесс полимеризации при 80—85° в токе CO_2 при медленно работающей мешалке*. Через 2—4 час. после внесения второй порции винилацетата отбирают пробу эмульсии и определяют процент содержания мономера. Если он выше 20, добавляют перекись водорода в количестве 15—20% от первоначального количества и через час вновь отбирают пробу. По окончании полимеризации реакционную массу охлаждают до 20—25° при непрерывном перемешивании и берут пробу для определения кислотности.

По результатам анализа (при уксусной кислоте кислотность =1,45—1,55%) рассчитывают количество NH_3, необходимое для нейтрализации остаточной кислоты в эмульсии. В аппарат вносят 75% NH_3 от рассчитанного количества до достижения pH среды 4—6. NH_3 вводят в виде 13—15%-ного водного раствора при работающей мешалке в течение 10 мин. Затем отбирают пробу на pH. Для пластификации полученной поливинилацетатной эмульсии готовят эмульсию дибутилфталата по рецептуре:

	вес. ч.
дибутилфталат	100
эмульгатор ОП-10	0,3
дистиллированная вода	8

Эмульгирование дибутилфталата проводят в том же реакторе с мешалкой. Предварительно в небольшом количестве воды разводят эмульгатор ОП-10 и вводят его в аппарат. Затем туда же добавляют остальное количество воды и включают мешалку. Через 10 мин. в водный раствор эмульгатора постепенно, в течение 15—20 мин., добавляют дибутилфталат при непрерывном перемешивании. Перемешивание ведут еще 30 мин. до получения однородной сметанообразной массы.

Пластификацию поливинилацетатной эмульсии ведут из расчета: на 85 частей сухого ПВА 15 частей дибутилфталата.

Показатели готового продукта

Содержание мономера	не более 1,0%.
pH эмульсии	4,0—6,0.
Содержание сухого остатка	не менее 50,0%.
Морозостойкость	30°.

2. Сополимеры винилхлорида с винилацетатом и другими мономерами

Продукты сополимеризации винилхлорида ($CH_2{=}CHCl$) с винилацетатом ($CH_2{=}CHOCOCH_3$) — важные компоненты для производства пленкообразующих материалов. Эти сополимеры обладают способностью хорошо растворяться в органических растворителях и совмещаться с пластификаторами и другими смолами. Содержание винилацетата в этих смолах составляет от 3 до 38%.

В Советском Союзе пока выпускают две марки названных сополимеров: А-15 и А-15-0. Первый содержит 15% винилацетата, второй имеет тот же состав, только ацетатные группы в нем частично омылены.

* Если температура реакционной массы поднимается выше 85° (реакция экзотермическая), то в рубашку реактора необходимо пустить воду или же выключить обогрев.

Сополимеры винилхлорида с винилацетатом обладают примерно той же устойчивостью к воздействию повышенной температуры и света, что и поливинилхлорид, благодаря довольно большому содержанию в них винилхлорида. Эти сополимеры дают покрытия устойчивые и к воздействию некоторых химических реагентов, а также к различным пищевым средам (плавленый сыр, сухое молоко, масло и др.).

В данном разделе приведены работы по синтезу сополимеров винилхлорида с винилацетатом в среде растворителя и водной эмульсии, а также по получению сополимера винилхлорида с винилацетатом, частично омыленного, и наконец работы по получению сополимера винилхлорида с винилбутиловым эфиром и тройного сополимера (винилхлорид, винилбутиловый эфир, метилакрилат).

Работа № 2

Получение сополимера винилхлорида с винилацетатом (в растворителе)

Исходное сырье

Винилхлорид (баллон)	14
Винилацетат	14
Ацетон	12
Перекись бензоила	0,3
Метиловый спирт	59,7
Сухой лед	—
	100%

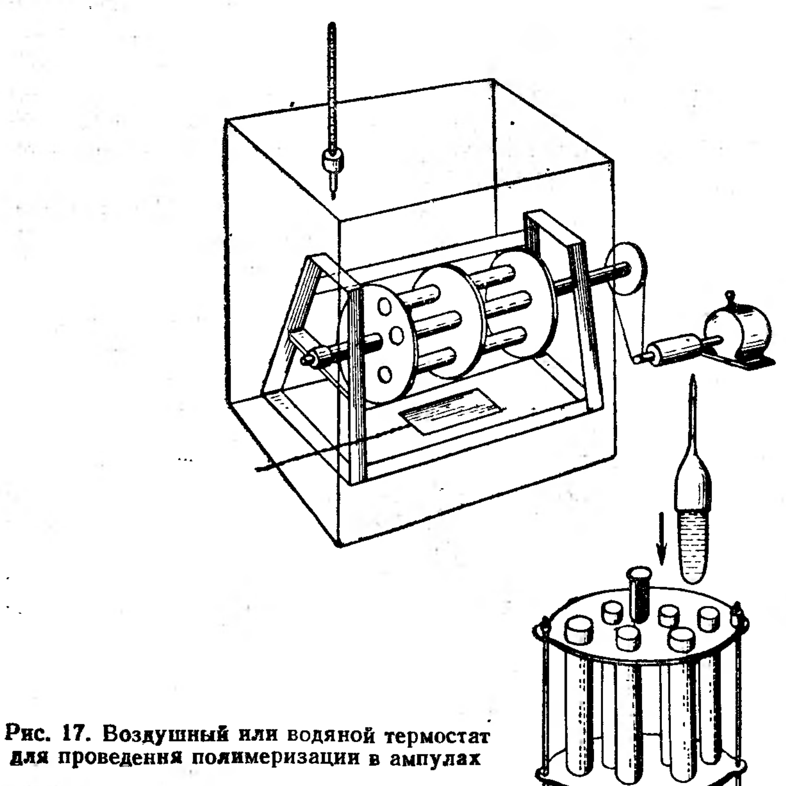


Рис. 17. Воздушный или водяной термостат для проведения полимеризации в ампулах

Приборы: ампулы из тугоплавкого стекла (мерные);
баня для охлаждения;
термостат водный.

Вначале в 14 *мл* винилацетата растворяют 0,3 *г* перекиси бензоила, затем в четыре ампулы отмеривают по 3 *мл* перегнанного ацетона и помещают туда же 5, 4, 3 и 2 *мл* винилацетата. Затем ампулы погружают в баню с сухим льдом и, охладив их до —10°, конденсируют в каждой ампуле соответственно 2, 3, 4, 5 *мл* винилхлорида. После заполнения ампул их запаивают. Запаянные ампулы помещают в водяной термостат и выдерживают в нем 10 час. при температуре 30—50° (рис. 17).

По окончании реакции полимеризации ампулы охлаждают и вскрывают, нагревая их верхние концы в пламени газовой горелки. После этого у ампул обрезают верх и добавляют в каждую из них по 20 *мл* метилового спирта для осаждения полученного полимера. Полимер отделяют от жидкой фазы (метилового спирта) на фильтре, высушивают при нормальной температуре и взвешивают для определения выхода продукта.

Показатели готового продукта

Растворимость в дихлорэтане, ацетоне, этилацетате, бутилацетате и бензоле	полная.
Вязкость	10—15 *сп.*
Удельный вес	1,191.

Работа № 3

Получение сополимера винилхлорида с винилацетатом (эмульсионный метод)

Исходное сырье

Винилхлорид	85
Винилацетат	15
	100%
Вода дистиллированная	300*
Персульфат аммония	0,5
Сульфанол	3,0

Приборы: автоклав с мешалкой;
сосуд Дюара;
стаканы;
термометр;
водяная баня;
электроплитка.

Для приготовления раствора эмульгатора 1 весовую часть сульфанола растворяют в 5 весовых частях дистиллированной воды при температуре 50—60°. Раствор сульфанола фильтруют через плотную ткань. В качестве инициатора применяют 5%-ный раствор персульфата аммония в дистиллированной воде.

В автоклав вносят 300 *г* воды, 18 *г* раствора эмульгатора, 15 *г* винилацетата, 0,5 *г* персульфата аммония. Затем закрывают люк, пускают мешалку и из баллона, помещенного в ванну с водой, вводят 85 *г* винилхлорида, фильтруемого через вату и капрон. Рубашка автоклава, температура в котором должна быть не выше 20°, охлаждается водой, давление в баллоне с

* Вода, эмульгатор и коагулятор даются в процентах к основному продукту.

хлорвинилом не более 6 *ат*, а температура воды в ванне не более 60°. Далее в рубашку подается горячая вода и реакция ведется при 70—72°. Давление в начале процесса 11—11,5 *ат*. Конец процесса определяется по падению давления до 1,0—1,5 *ат*. При 70° процесс идет 2,5—3 час. Затем смесь охлаждается до 20—25°.

Продукт сополимеризации представляет собой латекс с концентрацией полимера около 25%. 100 *г* латекса сливается в стакан и разбавляется 100 *г* дистиллированной воды и при размешивании коагулируется 10 *г* 5%-ного насыщенного раствора $KAl(SO_4)_2$. Температура при этом должна быть не выше 25°. После добавления квасцов перемешивание ведется 30 мин., затем температура в течение часа доводится до 80—85° и поддерживается в течение 30 мин.

Коагулированный сополимер охлаждается до 20—25°, маточник отсасывают и сополимер промывают дистиллированной водой до отсутствия реакции на ион SO_4''.

Для удаления остатков эмульгатора сополимер обрабатывают 0,3—0,4%-ным раствором NaOH. Щелочь отмывается дистиллированной водой до нейтральной реакции на фенолфталеин. Отделение воды от сополимера производится на воронке Бюхнера. Сушку смолы ведут при 50—55° до влажности не более 0,3%. Высушенный сополимер измельчается в ступке.

Показатели готового продукта

Содержание хлора	48,5±1%.
Влажность не более	0,3%.
Абсолютная вязкость 1%-ного раствора в дихлорэтане	1,20—1,35 *сп*.

Работа № 4

Получение сополимера винилхлорида с винилацетатом (частично омыленного)

Исходное сырье

Сополимер винилхлорида с винилацетатом (см. раб. № 3)	25
Едкий натр (сухой)	0,3
Метанол	74,7
	100%

Приборы: колба с холодильником;
водяная баня;
термометр;
электроплитка;
воронка Бюхнера.

Схема реакции омыления сополимера:

$$[-(CH_2-CHCl)_8-CH_2-\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}-(CH_2-CHCl)_8-CH_2-\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}-]_n +$$

$$+ x\cdot NaOH + y\cdot CH_3OH \longrightarrow$$

$$\to [-(CH_2-CHCl)_8-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-(CH_2-CHCl)_y-CH_2-\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}-]_n +$$

$$+ x\cdot NaOCOCH_3 + y\cdot CH_3OCOCH_3$$

В колбу помещают 224,1 *г* метанола и 0,9 *г* едкого натра в виде мелких кусочков и смесь перемешивают в течение 30 мин. После этого отбирают пробу на концентрацию NaOH (0,6—0,7% по весу). Затем в колбу вносят 75 *г* сополимера винилхлорида с винилацетатом, пускают мешалку и смесь нагревают до 60—62°. При этой температуре обработка ведется 2 час., затем раствор охлаждают до 20° и смесь сливают на воронку Бюхнера. Сополимер отделяют от маточника и дважды промывают метанолом. Для удаления ацетата натрия и других водорастворимых примесей сополимер несколько раз промывается дистиллированной водой. Промытый сополимер сушат при 50—55° до содержания влаги 0,5%.

Показатели готового продукта

Содержание хлора	51,5±1%.
Абсолютная вязкость 1%-ного раствора в дихлорэтане . .	1,20—1,35 *сп*.
Растворимость в ацетоне	полная.
Влажность не более	0,5%.

Работа № 5

Получение сополимера винилхлорида с винилбутиловым эфиром и сополимера винилхлорида с винилбутиловым эфиром и метилакрилатом

Исходное сырье

	В весовых частях	
	I	II
Винилхлорид	40	35
Винилбутиловый эфир	10	10
Метиловый эфир акриловой кислоты	—	5
Натрийфосфат двухзамещенный	1,5	1,5
Персульфат аммония	0,2	0,2
Эмульгатор «МК» (сухой) . .	1	1
Вода дистиллированная . . .	150	150

Приборы: автоклав с мешалкой;
баллон для винилхлорида;
стакан фарфоровый;
водяная баня;
контейнер с винилхлоридом;
электроплитка;
баллон с азотом.

В автоклав из нержавеющей стали помещают 20 *г* винилбутилового эфира, раствор эмульгатора «МК» в виде 20%-ного раствора в воде из расчета 2% сухого эмульгатора (0,2 *г*) на мономеры, раствор инициатора в воде из расчета 0,4—0,5% на мономеры, 0,4 *г* раствора двухзамещенного натрийфосфата из расчета 3% соли на мономеры. Количество воды вносится из расчета отношения мономеров к воде 1 : 2 или 1 : 3 для сополимера I. Винилхлорид (80 *г*) подается в автоклав через баллон из контейнера под давлением азота. Для получения сополимера II вносят 10 *г* метилового эфира акриловой кислоты и 70 *г* винилхлорида. Затем проверяется герметичность автоклава азотом под давлением при работающей мешалке.

После внесения всех компонентов автоклав нагревают. Для сополимера I до 42—44° (давление 6 *ат*), для сополимера II до 40—42° (давление 6 *ат*). Затем нагрев прекращается, и при этом давлении температура постепенно поднимается (за счет экзотермической реакции) до 48—52°. При температуре выше 52° автоклав охлаждают.

Через 2—3 час. при том же давлении температура реакционной смеси произвольно поднимается и, когда давление начинает падать, температура достигает максимума (62°). Затем реакционная масса охлаждается до 35—40° и выдерживается в течение 1—1,5 час. до падения давления до 2 *ат*. Винилхлорид, не вступивший в реакцию, выводится из автоклава.

Дисперсия сополимера коагулируется следующим образом: к ней добавляется вода (на 3 части дисперсии 1 часть воды) и 5% калиевоалюминиевых квасцов при перемешивании в течение 1—1,5 час. Затем реакционная масса подогревается до 58—60° в течение 2—3 час. При этой температуре смесь выдерживается 1—1,5 час., затем охлаждается до 20—25° и берется проба для определения коагуляции. Коагуляция считается законченной, если суспензия сополимера быстро оседает, а водный слой — прозрачный. Сополимер отделяется от маточного раствора на воронке Бюхнера и промывается водой для удаления ионов SO_4'' при температуре 20—25°. Промывка сополимера считается законченной, если в воде отсутствует ион SO_4'' (реакция с хлористым барием).

Промытый сополимер обрабатывается раствором едкого натрия с целью удаления из продукта остатков эмульгатора.

Затем в автоклав добавляется вода (из расчета по отношению к сополимеру 1 : 3) и 4%-ный раствор щелочи в количестве 3 *л*. В течение 20—30 мин. масса перемешивается и щелочная вода отсасывается. Сополимер промывается несколько раз водой. Для окончательной стабилизации в аппарат заливается вода и щелочь до доведения щелочности 0,2—0,3%.

Суспензия сополимера в щелочном растворе отжимается от маточника до остаточной влажности не более 40%. Влажный продукт сушится при температуре не выше 50—55° до содержания влаги не более 0,3%.

Показатели готового сополимера

	I	II
Внешний вид	порошок белого цвета.	
Абсолютная вязкость 1%-ного раствора смолы в дихлорэтане в сантипуазах	1,1—1,2	1,2—1,4.
Содержание хлора в % . . .	43—49	35—40.
Температура разложения в °С	140	140.
Содержание влаги (в %) не более	0,3	0,3.
Содержание золы (в %) не более	0,5	0,5.
Растворимость смолы в ксилоле для 15—20%-ного раствора . .	полная	полная.

3. Дополнительно хлорированная поливинилхлоридная смола

Продукты дополнительного хлорирования поливинилхлоридной смолы известны под названием перхлорвиниловой смолы. Для получения перхлорвиниловой смолы исходят из поливинилхлорида с содержанием хлора около 56%. В результате дополнительного хлорирования поливинилхлорида в среде дихлорэтана или хлорбензола содержание хлора в смоле повышается до 62—65%.

Перхлорвиниловая смола выгодно отличается от поливинилхлоридной хорошей растворимостью в большинстве органических растворителей, применяемых в лакокрасочном производстве. Покрытия на основе перхлорвиниловой смолы отличаются химической стойкостью и устойчивостью к действию атмосферных условий. Перхлорвиниловые смолы хорошо совмещаются с рядом пластификаторов и синтетических смол.

Недостатком покрытий на основе перхлорвиниловой смолы является их неустойчивость при воздействии температуры свыше 100°. В этих условиях происходит разложение смолы с отщеплением хлористого водорода и образованием непредельных связей. При нагреве перхлорвиниловая смола изменяет свою первоначальную окраску и постепенно чернеет. При эксплуатации покрытий в условиях атмосферы также происходят значительные изменения этой смолы. Для стабилизации покрытий, содержащих перхлорвиниловую смолу, применяют эпоксидированные масла, эпоксиэфиры, оловоорганические соединения, соли свинца и других металлов, а также TiO_2 (рутильной модификации), дигидрооксибензофенон и 2,4-диоксиацетофенон; два последних стабилизатора отличаются наибольшей эффективностью.

Ниже приводятся условия получения дополнительно хлорированной поливинилхлоридной смолы.

Работа №6

Получение дополнительно хлорированной поливинилхлоридной смолы (перхлорвиниловой)

Исходное сырье

Поливинилхлорид	12
Хлорбензол	88
Хлор газообразный	—
	100%

Приборы: колба с мешалкой;
обратный холодильник;
стакан фарфоровый;
термометр на 150—180°;
баллон с хлором;
вакуум-насос;
электроплитка.

В колбу на 1000 *мл*, снабженную мешалкой, заливают 300 *мл* хлорбензола и нагревают до 125—130° для удаления воды. Работу необходимо проводить под хорошей тягой. После удаления воды содержимое колбы охлаждают до 80—85°, помещают в нее 31—32 *г* поливинилхлоридной смолы и размешивают при этой температуре 2—3 час. до полного растворения смолы. После этого пропускают хлор, предварительно пропущенный через концентрированную серную кислоту. Температуру постепенно повышают до 120°. Реакцию хлорирования при указанной температуре ведут 15—20 час. По окончании хлорирования раствор продувают воздухом для удаления свободного хлора и хлористого водорода. Продувание заканчивают после того, как смола не будет показывать кислой реакции. Полученный раствор фильтруют через марлю и удаляют часть хлорбензола под вакуумом на водяной бане до уменьшения объема в 3—3,5 раза.

Для получения сухой перхлорвиниловой смолы к концентрированному раствору добавляют ацетон с таким расчетом, чтобы получить 8—10%-ный раствор, который обрабатывают равным количеством спирта. Смола выпадает в виде волокон, которые отделяют от маточника, промывают спиртом и сушат.

Сухую смолу можно получить также путем прибавления к раствору смолы равного количества дихлорэтана с последующей отгонкой растворителей водяным паром. Затем смолу высушивают.

При хлорировании поливинилхлоридной смолы содержание хлора в смоле увеличивается с 55—56% до 64—65% за счет замещения хлором части атомов водорода. При этом улучшается растворимость смолы в органических растворах.

Показатели готового продукта

Содержание влаги	0,5%.
Содержание хлора	63—65%.
Температура разложения	140—145°.

4. Акриловые полимеры и сополимеры

Полимеры и сополимеры акриловых эфиров с другими мономерами занимают значительное место в современной промышленности пленкообразующих материалов. Этот класс полимерных соединений дает возможность получать самые разнообразные смолы — от мягких до твердых с различными свойствами. Для получения полимеров обычно исходят из метилового, этилового и бутилового эфиров акриловой $CH_2=CH—COOH$ и метакриловой $CH_2=CH—CH_2—COOH$ кислот. Эфиры акриловых кислот и многоатомных спиртов, например глицерина, пентаэритрита, также используются для получения пленкообразующих веществ.

Большинство акриловых полимеров бесцветны или слабо окрашены, очень светостойки. Полученные на их основе покрытия устойчивы к воздействию атмосферных реагентов.

Полимерные продукты акрилового ряда выдерживают воздействие температуры до 180° без особых изменений. Их разложение наступает лишь при температуре около 200°. Эти полимеры дают покрытия, устойчивые к щелочам, кислотам и спиртам, хотя, представляя собой сложные эфиры, они не должны обладать этими свойствами. Однако благодаря тому, что эфирная группа защищена большой массой неполярной молекулы, достигается стойкость этих полимеров к указанным средам.

Акриловые сополимеры совмещаются с эфирами целлюлозы (этилцеллюлозой, нитроцеллюлозой и другими), виниловыми смолами, меламиноформальдегидными смолами и др.

Свойства акриловых полимеров зависят от того, какая кислота входит в состав мономера (акриловая или метакриловая) и каким спиртом она проэтерифицирована. Влияние кислотного остатка на свойства полученных полимеров видно из следующего примера: в то время как метиловый эфир метакриловой кислоты дает твердый полимер, эфир этого же спирта, но акриловой кислоты образует продукт значительно более эластичный.

Следует указать, что увеличение боковой цепи эфиров (акриловых кислот) с нормальными спиртами делает полимер более мягким и эластичным, а со спиртами изостроения приводит к противоположному результату.

Сополимеризацией различных акриловых эфиров получают ряд полимеров с различными свойствами. Эфиры акриловых кислот хорошо сополимеризуются с винилхлоридом простыми виниловыми эфирами, бутадиеном, алкидными смолами и др.

В настоящем разделе приведены работы по получению полибутилметакрилата в среде растворителя (уайт-спирита), сополимера диметилвинилэтинилкарбинола с метил- и бутилметакрилатом. Кроме этого, дана работа по синтезу смешанного глицеринового эфира метакриловой и фталевой кислот. Названный эфир служит для получения полиэфирных лаков.

В заключение дана работа по получению алкидно-акрилового сополимера, который может быть использован как самостоятельно, так и в сочетании с нитроцеллюлозой и с добавками других смол.

Работа № 7

Получение акриловых полимеров

Исходное сырье

Бутилметакрилат	50
Уайт-спирит	50
Перекись бензоила (сухая) (0,3% от веса бутилметакрилата)	—
	100%

Приборы: делительная воронка;
колба с мешалкой и обратным холодильником;
водяная баня;
термометр;
электроплитка.

В колбу, снабженную мешалкой (75—120 *об/мин*), помещается 160 *г* бутилметакрилата. Отдельно готовится 7—9%-ный раствор едкого натра (200 *мл* воды и 14—18 *г* NaOH); раствор щелочи фильтруется через сетку или марлю.

Затем 50 *мл* 7—9%-ного раствора щелочи вносится в колбу с бутилметакрилатом и перемешивается 10—15 мин.; после отстаивания в течение 15—20 мин. нижний слой спускается; такая промывка бутилметакрилата раствором щелочи проводится не менее трех раз. После промывки бутилметакрилата раствором щелочи проверяется присутствие ингибитора в мономере путем отбора его пробы и добавки 10%-ного раствора едкого натра в соотношении 1 : 1 (по объему мономера к щелочи). Отсутствие окрашивания взятой пробы свидетельствует о полноте удаления ингибитора. При наличии окрашивания (желтый оттенок) производится дальнейшая обработка бутилметакрилата раствором щелочи до полного удаления ингибитора. После удаления гидрохинона бутилметакрилат промывается от избытка щелочи водой. Для этого в колбу с бутилметакрилатом вводится 50 *мл* воды, вся масса перемешивается 10—15 мин., затем отстаивается в течение 15—20 мин.; водный слой нейтрализуется и спускается. Промывку проводят до получения нейтральной реакции промывных вод по фенолфталеину. (Примерно после трех промывок реакция промывных вод должна быть нейтральной.)

После промывки мономер сушат безводным сернокислым натрием (до получения светлого продукта). Очищенный от гидрохинона сухой мономер фильтруется через ткань.

Примечание. Бутилметакрилат, получаемый с завода без ингибитора, также требует предварительной сушки.

Перекись бензоила для внесения в полимеризационный аппарат подготавливается согласно инструкции по обращению с перекисью бензоила.

Необходимое количество обезвоженной перекиси бензоила растворяется в мономере бутилметакрилате.

Примечание. Для освобождения от остатков спирта допускается промывка перекиси бензоила уайт-спиритом.

В колбу, снабженную холодильником и мешалкой, вносится уайт-спирит и бутилметакрилат в соотношении 1 : 1. При работающей мешалке туда же постепенно заливается растворенная в мономере перекись бензоила. Включается обогрев, и температура поднимается до 75—85° в течение 1,2—1,5 час. Процесс полимеризации сопровождается выделением тепла, и температура самопроизвольно поднимается до 85—90°. Для предупреждения подъема температуры выше 90° обогрев периодически выключают или ведут охлаждение.

Продолжительность полимеризации, считая от начала самопроизвольного подъема температуры, 5—8 час. Весь процесс полимеризации проводится при работающей мешалке. Контроль степени полимеризации осуществляется определением вязкости продукта по ВЗ-4 при 18—20°. Вязкость раствора лакового полимера в уайт-спирите без разбавления должна быть в пределах 150—230 сек., для чего 1 *г* отобранной пробы наносится тонким слоем на стекло и высушивается до постоянного веса при температуре 105—110°. Полимер сливается в фарфоровый стакан при температуре 30—40°.

Показатели готового продукта

Внешний вид	бесцветная вязкая жидкость.
Вязкость раствора лакового полимера в уайт-спирите по ВЗ-1 при 18—20°	150—230 сек.
Сухой остаток	не менее 42%.

Работа № 8

Получение сополимера винилбутилового эфира с метилметакрилатом

Исходное сырье

Метилметакрилат	49,9
Винил-н-бутиловый эфир	49,9
Перекись бензоила	0,2
	100%

Приборы: прибор для перегонки;
колба;
делительная воронка;
воронка Бюхнера;
реактор с мешалкой и обратным холодильником;
водяная баня;
вакуум-насос;
электроплитка.

150 *г* метилметакрилата вносят в колбу, добавляют 0,003% гидрохинона и смесь перегоняют при температуре 34—36° и давлении 70 *мм рт.ст.* Метилметакрилат должен соответствовать следующим константам: d_4^{20} = =0,936—0,938; n_D^{20} = 1,4150.

Винил-н-бутиловый эфир промывается водой три раза при перемешивании. После каждой промывки смеси дают отстояться, затем воду сливают. Промытый эфир высушивают над поташом и перегоняют при 93—94°.

Реакция сополимеризации проводится в реакторе, снабженном мешалкой и холодильником. В реактор вносят 150 *г* очищенного винил-н-бутилового эфира, включают нагрев, пускают воду и поднимают температуру до 80°. При температуре 80° включают мешалку и добавляют в течение 2 час. равными порциями (семь порций) метилметакрилат (150 *г*), в котором предварительно растворено 0,6 *г* перекиси бензоила.

После добавления последней порции метилметакрилата перемешивание продолжают в течение часа, затем берут пробу для определения вязкости. Дальнейший отбор проб на вязкость проводится через 20—30 мин. Такой отбор проб и перемешивание продолжают до тех пор, пока не получат продукт требуемой вязкости. Конечная вязкость 30%-ного раствора продукта в циклогексаноне должна быть 20—30 сек. (по ВЗ-4 при 18—20°). Для определения вязкости продукта отбирают пробу смолы из реактора, затем отвешивают 30 *г* пробы в колбу, полностью растворяют ее в 70 *г* циклогексанона и определяют вязкость.

Туда же при энергичном перемешивании добавляют тройное количество изооктана или бензина (от первоначального количества мономеров). Сополимер выпадает в виде белой массы.

Отделение сополимера от изооктана или бензина производится на воронке Бюхнера. Сушат сополимер в вакуум-шкафу при температуре 30—40° на противнях до содержания летучих веществ не более 1%. При сушке сополимер необходимо периодически перемешивать.

Показатели готового продукта

Цвет	слабоокрашенный или бесцветный.
Содержание летучих веществ . .	не более 1%.
Вязкость 10%-ного раствора в циклогексаноне	20—40 сек.
Светостойкость	цвет лаковой пленки после 24-часового облучения кварцевой лампой должен оставаться без изменения.

Работа № 9

Получение сополимера диметилвинилэтинилкарбинола с метил- и бутилметакрилатом

Исходное сырье

Диметилвинилэтинилкарбинол	5,0
Метилметакрилат	22,5
Бутилметакрилат	22,5
Перекись бензоила (1,5% от ионмонсмеров)	—
Этилцеллозольв	25,0
Дибутилфталат	5,0
Спирт этиловый	20,0
	100%

Приборы: реактор с мешалкой;
колба с мешалкой;
водяная баня;
капельная воронка;
вакуум-насос;
электроплитка.

В колбу с мешалкой помещают 45 *г* метилметакрилата, 45 *г* бутилметакрилата, 50 *г* карбинола, 7,5 *г* перекиси бензоила и 150 *г* этилцеллозольва. После этого содержимое тщательно перемешивают до полного растворения перекиси бензоила при температуре не выше 30°. Полученную смесь помещают в капельную воронку, а в реактор вносят 180 *г* метилметакрилата, 180 *г* бутилметакрилата и 100 *г* этилцеллозольва и, размешивая, нагревают до 87°. Затем из капельной воронки смесь постепенно подают в реактор.

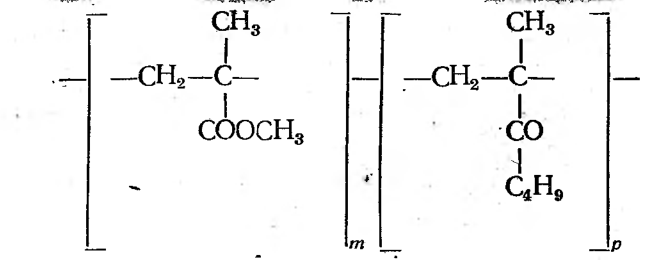
Процесс сополимеризации ведут в течение 8 час. при температуре 87—92°. По истечении этого срока вязкость смолы 23—25%-ной концентрации должна быть 10—30 сек. по ВЗ-4 при 20°.

Вязкость смолы определяется следующим образом: к 75 *г* смолы, взятой из колбы, добавляют 5 *г* дибутилфталата и 120 *г* этилового спирта. Смесь тщательно перемешивают и определяют скорость истечения в воронке ВЗ-4. Если вязкость смолы ниже 10 сек., то в колбу добавляют 0,1% (от веса мономеров) перекиси бензоила и процесс сополимеризации продолжают при температуре 87—92° в течение 1 час. Затем вновь определяют вязкость смолы. После достижения необходимой вязкости проводят отгонку (под вакуумом 400—600 *мм рт. ст.* и температуре 80—100°) не вступивших в реакцию мономеров. Воздух просасывают через капилляр после прекращения вспенивания. Для получения раствора сополимера без запаха необходимо отогнать 6—10% смеси мономеров и этилцеллозольва. После отгона мономеров вязкость раствора сополимера должна быть в пределах 10—30 сек. по ВЗ-4 при 20°, определенная по вышеуказанному способу. После отгонки мономеров из раствора сополимера к нему добавляют 50 *г* дибутилфталата и 200 *г* этилового спирта; содержимое колбы тщательно перемешивают.

Схема реакции сополимеризации:

$$n\,H_2C{=}CH{-}C{\equiv}C{-}C(CH_3)_2{-}OH + m\,CH_3{=}C(CH_3){-}COOCH_3 + p\,CH_2{=}C(CH_3){-}COOC_4H_9 \xrightarrow{(C_6H_5COO)_2}$$

$$\rightarrow HO{-}C(CH_3)_2{-}C{\equiv}C{-}\left[\begin{array}{c} CH_2{-}C{-} \\ {-}CH{-}\overset{\|}{C} \\ H_3C{-}C{-}CH_3 \\ OH \end{array}\right]_{n-1}{-}\underset{R}{CH}{-}CH_2{-}$$



Показатели готового продукта

Цвет раствора сополимера по йодометрической шкале	не выше 9—11.
Вязкость 23—25%-ного раствора сополимера по ВЗ-4 при 20°	10—30 сек.
Содержание сухого остатка	48±2%.
Растворимость сополимера в этиловом спирте	полная.

Работа № 10

Получение непредельного эфира многоатомных спиртов

Исходное сырье (в молях)

Кислота метакриловая, сорт А, Б, В	4,1
Фталевый ангидрид	1
Глицерин	2
Серная кислота	—
Толуол	—
Гидрохинон	—
Сода кальцинированная	—
Едкий натр	—

Приборы: колба с мешалкой и холодильником; масляная баня; термометр; вакуум-насос; электроплитка.

В колбу, снабженную мешалкой, вносят 1,0 *мл* серной кислоты, 81,5 *мл* толуола, 0,6 *г* гидрохинона (в толуоле), 120 *мл* глицерина, 33,4 *мл* метакриловой кислоты, 118,4 *г* фталевого ангидрида. Внесенное количество метакриловой кислоты, глицерина, фталевого ангидрида выразится в молях как отношение 4,1 : 2 : 1. Затем реакционную смесь, перемешивая, подогревают в течение 35—40 мин. до температуры 112°, при которой начинается интенсивное выделение тепла. Температура реакционной массы по мере выделения тепла непрерывно повышается и за 12—13 час. достигает 118° (количество воды должно быть не менее 80 *мл*).

После выделения воды прекращается подъем температуры, реакционная масса охлаждается до 60° и промывается.

Для промывки приготовляется 4—6%-ный раствор поваренной соли. В 200 *мл* солевого раствора сливается эфир-сырец (при температуре 60°), масса отстаивается в течение 20—30 мин. и нижний слой серной кислоты сливается. После этого полиэфир опять промывается солевым раствором и отделяется слой кислоты. Затем 520 *мл* раствора соли смешивается с 50 *г* кальцинированной соды. Раствор, перемешивая, нагревают до 45—60°.

После солевой промывки эфир-сырец промывают содово-солевым раствором (170—178 *мл* на каждую промывку).

Затем эфир обрабатывают 0,75—1,25%-ным раствором едкой щелочи в 8—10%-ном растворе поваренной соли (350 *мл* воды, 35 *г* соли, 3,5 *г* каустика). Эфир дважды обрабатывается щелочно-солевым раствором в количестве 175 *мл* на каждую промывку для частичного удаления гидрохинона (перемешивают 1—2 мин., отстаивают 30 мин.).

Затем эфир промывается 4—6%-ным раствором соли (100 *мл* воды и 55 *г* NaCl) и перемешивается 45 мин. при температуре 45—60°. На каждую промывку (промывают 7—8 раз) берут 100 *мл* солевого раствора (отстаивают 30 мин. —1 час). Затем ведется отгонка толуола при 100 *мм* остаточного давления и температуре не выше 80°. Предварительно эфир ингибируется гидрохиноном. Непредельный эфир можно получить также из фталевого ангидрида, диэтиленгликоля и метакриловой кислоты при молярных соотношениях компонентов 2 : 3 : 2. Синтез такого эфира проводится точно по указанной выше схеме.

Показатели глицеринового эфира

Вязкость по ВЗ-1 при 20°	200—1500 сек.
Содержание сухого остатка	90%.
Кислотное число	не более 15 *мг* КОН.

Показатели диэтиленгликолевого эфира

Вязкость по ВЗ-1 при 20°	50 сек.
Содержание сухого остатка	90%.
Кислотное число	не более 5 *мг* КОН.

Состав лака: глицериновый эфир 25,0; диэтиленгликолевый эфир 18,8; стирол 15,3; линолеат Co 9,8; нц 5,0; бутилацетат 10,3. На 100 вес. ч. смеси полиэфиров, нц, сиккатива Co и растворителей берется 11 вес. ч. 10%-ного раствора перекиси бензоила в ацетоне.

Работа № 11

Получение алкидно-акрилового сополимера

Исходное сырье

Алкидная смола	28,5
Бутилметакрилат	21,4
Метилметакрилат	7,10
Ксилол	43,0
Перекись бензоила (0,7%)	—
	100%

Приборы: колба с мешалкой и холодильником;
масляная баня;
термометр;
вакуум-насос;
электроплитка.

В колбу помещают алкидную смолу, бутил- и метилметакрилат и раствор влажной перекиси бензоила в ксилоле в следующем соотношении:

Алкидная смола (50%-ный раствор в ксилоле)	80 *г*
Бутилметакрилат	30 *г*
Метилметакрилат	10 *г*
Ксилол	20 *г*
Перекись бензоила	1,0 *г*
	141,0 *г*

Затем включают обратный холодильник, мешалку и реакционную массу нагревают при температуре 100° в течение 20—24 час. до получения сухого остатка 49—51% и вязкости 65—75 сек. по ВЗ-4 при 20°. После этого реакционную массу охлаждают до температуры 80° и начинают вакуум-сушку до получения смолы с сухим остатком 93—95%. В процессе вакуум-сушки периодически определяют вязкость смолы (50%-ный раствор в ксилоле) по ВЗ-4 при 20°, которая не должна превышать 75—85 сек. Температура смолы в период вакуум-сушки может быть поднята до 105—110°. По окончании сушки в аппарат вводят 70 *г* ксилола. Массу перемешивают при 90—100° до получения гомогенного раствора. Продукт фильтруют через марлю или металлическую сетку.

Показатели готового продукта

Внешний вид	прозрачная жидкость коричневого цвета.
Содержание сухого остатка	45—50%.
Вязкость по ВЗ-4 при 20°	50—65 сек.
Время высыхания пленок не более	30 мин.
Твердость пленок (по маятниковому прибору) . .	0,35 (через сутки).

5. Масляно-стирольные и алкидно-стирольные смолы

Продукты сополимеризации стирола с высыхающими растительными маслами или алкидными смолами широко применяются для изготовления различных лаков и эмалей.

При сополимеризации стирола с маслами, в состав которых входят триглицериды, имеющие остатки жирных кислот с сопряженными двойными связями (элеостеариновая, 9, 11-линолевая), имеет место образование сополимеров с достаточно высоким молекулярным весом и продуктов присоединения (аддуктов) реакции Дильса-Альдера следующего строения:

```
                    CH=CH
                   /     \
CH3—(CH2)3—CH             CH—CH=CH—(CH2)7—COOCH2
                   \     /                  |
                    CH2—CH                  CHOO—R
                        |                   |
                        C6H5                CH2OO—R1
```

Образование аддуктов происходит за счет присоединения 1 моля стирола к остатку непредельной жирной кислоты. В том случае, когда триглицериды содержат остатки жирных кислот с изолированными двойными связями (9, 12, 15-линоленовая, 9, 12-линолевая), процесс совместной полимеризации со стиролом при температуре 140° приводит к образованию сополимера, строение которого можно выразить следующей схемой:

```
                            CH=CH—CH2—CH3
                           /
H—(—CH2—CH—)n —CH
            |              \
            C6H5            CH=CH—CH2—CH=CH(CH2)7—

                     CH2OO—R1
                     |
          O          CHOO—R
          ||         |
        —C—O—CH2
```

Процесс сополимеризации должен проводиться при определенной температуре. Предварительное окисление и предварительная полимеризация масла (льняного, подсолнечного) способствует увеличению выхода сополимера.

Сополимеризация ведется при температуре до 200° блочным способом или при температуре 140—150° лаковым способом. Для получения масляно-стирольных сополимеров наравне с льняным и подсолнечным маслом применяют дегидрированное касторовое, а также тунговое масло. Последнее используется обязательно в смеси с другими маслами. Масляно-стирольные сополимеры содержат 50% и более стирола и обычно применяются для изготовления типографских красок.

Для получения алкидно-стирольных сополимеров обычно используют уже готовые алкидные смолы, которые в дальнейшем сополимеризуются со спиртом. Процесс сополимеризации проводят при температуре 140° в среде ксилола. Для синтеза алкидно-стирольных сополимеров применяют алкиды со средним и большим содержанием масла.

В качестве инициатора реакции сополимеризации применяют перекись третичного бутила, имеющего относительно высокую температуру разложения.

Алкидно-стирольные сополимеры, имеющие стирола 30% и больше, дают лаки, высыхающие при обычной комнатной температуре, и применяются для окраски шасси автомашин, станков и др.

Сополимеры с содержанием 15—25% стирола используются для изготовления грунтов и эмалей горячей сушки. Такие сополимерные смолы можно сочетать с меламино-формальдегидными смолами.

Продукты сополимеризации алкидов, в состав которых входит 100% стирола, применяются для изготовления красок и грунтов.

Работа № 12

Получение масляно-стирольной смолы

Исходное сырье

Масло льняное оксидированное (вязкость 170—200 сек.)	66,5
Масло тунговое	3,5
Стирол	30,0
Гидроперекись кумола (2% на стирол)	—
	100%

Приборы: колба с мешалкой и холодильником;
масляная баня;
термометр;
вакуум-насос;
электроплитка.

В колбу вносят 240 *г* стирола и 4,8 *г* гидроперекиси кумола. Реакционную массу перемешивают в течение 20 мин. и добавляют в нее 532 *г* оксидированного льняного масла.

Затем массу снова перемешивают в течение 20 мин. и вносят 28 *г* тунгового масла. Далее включают обратный холодильник и, не прекращая перемешивания, вносят еще 28 *г* тунгового масла. Через 30 мин. размешивание прекращают. Затем реакционную массу нагревают до 125—130° и выдерживают при этой температуре до получения сухого остатка 88—90% и вязкости 75%-ного раствора в ксилоле 45—60 сек. по ВЗ-4 при 20°.

По достижении указанных показателей массу охлаждают до 100° и при вакууме 600 *мм рт. ст.* отгоняют непрореагировавший стирол, продувая через нее воздух.

Отгонку проводят до вязкости 75%-ного раствора пробы в ксилоле 135—150 сек. и до получения сухого остатка 98—100%, после чего выключают обогрев и вакуум. Смолу сливают, пропуская предварительно через металлическую сетку (360—600 *отв/см²*).

Показатели готового продукта

Внешний вид	вязкая жидкость коричневого цвета.
Вязкость 75%-ного раствора смолы в ксилоле	135—150 сек.
Число омыления	160—170 *мг* КОН.
Высыхание при 60°	15—20 мин.
Выход смолы	85%.

Работа № 13

Получение алкидно-стирольной смолы

Исходное сырье

Перекись третичного бутила	—
Алкидная смола ФЛТ-395 (50%-ной концентрации)	50,0
Стирол	25,0
Ксилол	25,0
	100%

Приборы: колба с мешалкой и холодильником;
термометр;
электроплитка.

В колбу помещают 450 *г* ксилольного раствора глифталевой смолы (50%-ной), 225 *г* стирола и 225 *г* ксилола. Массу перемешивают в течение 30 мин. и включают обогрев. По достижении температуры 140° в реакционную массу четырьмя равными порциями с интервалами в 1,5 час. подают 50%-ный раствор перекиси третбутила (4,8 *г*) или другой перекиси в ксилоле. Выдержку ведут при 140° в течение 20—25 час. до получения сухого остатка 49,5—50%. При этом вязкость реакционного раствора должна быть 45—50 сек. Затем раствор охлаждают до комнатной температуры и фильтруют.

Показатели готового продукта

Сухой остаток	50±2%.
Вязкость по ВЗ-4 при 20°	45—50 сек.
Время высыхания лака при 18—23°	не более 8 час.
Цвет по йодометрической шкале	не темнее 376.
Прочность пленки на изгиб	не более 5 *мм*.
Твердость пленки (по маятниковому прибору)	не менее 0,36.

6. Получение ненасыщенного полиэфира

Ненасыщенные полиэфирные смолы получаются в результате полиэтерификации чаще всего ненасыщенных многоосновных кислот и многоатомных спиртов, последние также могут содержать непредельные связи. Обычно ненасыщенные полиэфиры синтезируются из малеиновой или фумаровой кислот и гликолей. Для снижения реакционной способности ненасыщенных кислот к ним обычно добавляют насыщенные кислоты (фталевую, адипиновую, себациновую и др.).

Полученный ненасыщенный полиэфир растворяют в мономере, имеющем непредельные связи и участвующем в дальнейшем процессе пленкообразования. В качестве мономерного ненасыщенного соединения обычно применяют стирол, реже диаллилфталат и другие соединения.

Для получения покрытий холодной сушкой из ненасыщенных полиэфиров и мономерного стирола в качестве инициатора используют перекиси бензоила, метилэтилкетона, циклогексанона, а также гидроперекись изопропенилбензола (кумола).

Для ускорения распада перекисей применяют третичные амины (диметилалкилены) и соли поливалентных металлов (нафтенат кобальта). Ингибирующее влияние кислорода воздуха на процесс образования пленки из полиэфирных лаков устраняется добавлением к ним всплывающих добавок в виде парафина и др.

К растворам полиэфирных лаков обычно добавляют небольшое количество органических растворителей — 5—15% (ацетон, метилэтилкетон, этилацетат и др.).

Работа № 14

Получение ненасыщенного полиэфира и лака на его основе

Исходное сырье

Этиленгликоль	12,6
Диэтиленгликоль	12,4
Фталевый ангидрид	25,7
Малеиновый ангидрид	11,3
Стирол	30,0
Синтетические жирные кислоты	8
	100%

Стирольный раствор, гидроперекись кумола (0,01% на лак), паста перекиси циклогексанола (перекиси циклогексанола — 60%, диметилфталата — 4%), гидрохинон, ацетон, пальмитиновая кислота.

Приборы: колба с мешалкой и холодильником;
термометр на 250°;
стакан фарфоровый;
вакуум-насос;
баня масляная;
баллон с CO_2;
электроплитка.

В колбу отвешивают 34,7 *г* этиленгликоля, 34,1 *г* диэтиленгликоля, 70,7 *г* фталевого ангидрида и 31,1 *г* малеинового ангидрида. После внесения всех компонентов нагревают масляную баню, подают в колбу углекислоту и после расплавления ангидридов включают мешалку. В колбе создается вакуум 20 *мм рт. ст.* Работа мешалки и подача CO_2 не прекращается до конца синтеза полиэфира. Температуру в колбе постепенно поднимают до 180°. При этой же температуре массу выдерживают в течение 3—4 час. Затем ее поднимают до 210° и ведут полиэтерификацию, отбирая каждый час пробу для определения кислотного числа. Через 2 час. после достижения температуры 240° вакуум разрежают до 70 *мм рт. ст.*

По достижении кислотного числа 40 *мг* КОН каждые полчаса отбираются пробы для определения вязкости 70%-ного раствора смолы в этилацетате.

Синтез проводится до тех пор, пока кислотное число будет не выше 35 *мг* КОН, а вязкость 70—75 сек. по ВЗ-4 при 20° для 70%-ного раствора смолы в этилацетате*.

При температуре 70° в полиэфирную смолу при работающей мешалке и непрерывном токе CO_2 вносят 0,027 *г* гидрохинона и 70 *г* стирола. Стирол вводят тремя равными порциями, добавляя каждую последующую порцию после получения однородного раствора.

После растворения смолы к раствору добавляют 18,2 *г* 10%-ного раствора синтетических кислот и ведут перемешивание 10 мин. Затем небольшими порциями добавляют стирол до получения раствора с сухим остатком 61 ± 1%.

Для получения полиэфирного лака раствор полиэфира с добавлением синтетических жирных кислот смешивается со стирольным раствором нафтената кобальта (с содержанием Co^{++} 1,5%) и инициатором (смесь гидроперекиси кумола с перекисью циклогексанола в соотношении 5,7 : 1 в расчете на 100%-ную перекись).

Состав лака

Раствор полиэфира в стироле	100 *г.*
Стирольный раствор нафтената кобальта	0,65 *г.*
Инициатор	2,5 *г.*

Лак применяется для покрытия по дереву.

Показатели готового продукта

Вязкость (по ВЗ-4 при 18—20°)	40—70 сек.
Высыхание при температуре 20 ± 2% и относительной влажности воздуха не выше 60%	8 час.
Твердость пленки лака (по маятниковому прибору М-3)	0,45.

Основной реакцией, происходящей при высыхании пленок ненасыщенных полиэфирных лаков, является реакция сополимеризации мономера и ненасыщенных полиэфиров. Указанная реакция приводит к образованию трехмерных структур.

Схематически этот процесс для этиленгликолевого полиэфира (малеиновой или фумаровой кислоты) и стирола может быть изображен следующим образом:

* По достижении указанных кислотного числа и вязкости обогрев колбы прекращают и массу охлаждают до 70°. Перед введением стирола вязкость должна быть около 100 сек. по ВЗ-4.

$$\ldots-OC-CH-CH-COOCH_2-CH_2O-OCCH=$$

$$\left[\begin{array}{l} CH-C_6H_5 \\ CH_2 \end{array}\right]_n$$

$$\ldots-OC-CH-CH-COOCH_2-CH_2OOCH=$$

$$=CH-COOCH_2-CH_2OOCH-CHCOOCH_2-CH_2O-\ldots$$

$$\left[\begin{array}{l} CH-C_6H_5 \\ CH_2 \end{array}\right]_n$$

$$=CH-COOCH_2-CH_2-OOC-CH-CH-COOCH_2-CH_2O-\ldots$$

7. Получение стирольно-бутадиенового сополимера

Стирольно-бутадиеновые латексы, содержащие в своем составе значительное количество сополимерного стирола (60—65%), широко применяются в качестве основы для изготовления строительных красок. Эти латексы получаются методом эмульсионной полимеризации бутадиена со стиролом. Их применяют для изготовления красок в условиях, исключающих возможность коагуляции дисперсионной фазы. Для стабилизации красок на основе стирольно-бутадиеновых латексов и других полимерных продуктов подобного типа вводят дополнительное количество эмульгаторов и стабилизаторов в виде поверхностно-активных веществ (типа олеината натрия, ОП-7, ОП-9 и др.). В качестве загустителей латексных красок применяют казеин, метилцеллюлозу, алигинаты и др. При получении пигментированных систем необходимо вначале стабилизировать пигменты поверхностно-активными веществами, после чего их смешивают с латексом.

Образование покрытия происходит за счет испарения воды с одновременным разрушением эмульсии. При этом мельчайшие частицы сополимера коалесцируют (слипаются), образуя сплошную пленку. Ниже приведены условия получения стирольно-бутадиенового латекса.

Работа № 15

Получение стирольно-бутадиенового сополимера

Исходное сырье

Дивинил (ректификат)	35—40
Стирол (ректификат)	65—60
	100%
Парафиновые кислоты (кислотное число 250—270)	0,5
Лейканол*	0,25
Трилон «Б»**	0,02
Персульфат калия	0,45
Вода	110
Персульфат калия (вводят при с.о.*** = =42—43%)	3,55
Некаль****	0,5

Приборы: автоклав с мешалкой;
сосуд Дюара;
колба;
стаканы;
водяная баня;
электронагреватель.

Водная фаза готовится в автоклаве, снабженном мешалкой. Сюда вносят 110 *г* дистиллированной воды, 0,5 *г* парафиновых кислот и 0,3 *г* NaOH. Перемешивание ведут до получения постоянного сухого остатка. Затем добавляют 3,5 *г* некаля и 0,25 *г* лейканола. Содержимое перемешивают. Готовая водная фаза анализируется на сухой остаток, pH, поверхностное натяжение, удельный вес и свободную и связанную щелочь.

В колбу вносят 100 *мл* дистиллированной воды и 5 *г* персульфата калия. Перемешивают до полного растворения. Во время приготовления раствора и его хранения температура должна быть не выше 25°.

Автоклав испытывается на герметичность под давлением воздуха. В течение часа не должно быть падения давления. После проверки воздух выпускается, и автоклав продувается азотом до содержания кислорода не более 2%. Автоклав не должен содержать даже следов неозона, гидрохинона, солей железа и т. п.

До внесения компонентов в автоклав создается максимально возможный вакуум и засасывается требуемое количество приготовленной ранее водной фазы, которая охлаждается до 25°. Затем вводится 0,02 *г* трилона «Б» в дистиллированной воде. Воздух отсасывается из автоклава, затем туда подается азот и снова отсасывается воздух. Эту операцию повторяют дважды. Затем под давлением подают 60—65 *г* стирола и 35—40 *г* дивинила, включают мешалку и вводят раствор инициатора (0,45 *г*, считая на сухое вещество). После этого включают обогрев.

Началом реакции полимеризации считается время достижения температуры 50°. При сухом остатке 42—43% вводится 0,05 *г* персульфата калия и 0,5 *г* некаля, температура реакции повышается до 55°. В случае необходимости температура поднимается до 60°.

Процесс считается законченным при достижении сухого остатка 47—48% и содержании неполимеризованного стирола не более 0,5%; при этом степень полимеризации мономеров должна составлять 97—100%.

Латекс должен храниться при температуре не ниже 10° и не выше 30°.

Показатели готового продукта

Содержание каучука	не ниже 45%.
Поверхностное натяжение (σ)	не выше 50 *дин/см.*
Содержание свободного стирола	не более 1,0%.
pH	не ниже 9.

* Продукт конденсации формальдегида с нафталинсульфокислотами.
** Двунатриевая соль этилендиаминтетраацетата.
*** с.о. — сухой остаток.
**** Натриевая соль бутилнафталинсульфокислоты.

В. МАСЛА (ПРЕПАРИРОВАННЫЕ) И СИККАТИВЫ

Растительные масла широко применяются для производства самых разнообразных пленкообразующих материалов: олиф, масляных лаков, алкидных смол, модифицированных маслами, эпоксиэфиров, сополимеров масел с другими мономерами, изомеризованных масел, масел, обработанных изоцианатами, и др.

Для получения высококачественных лакокрасочных материалов, содержащих масла, последние необходимо предварительно рафинировать. Обычно для рафинации растительных масел применяют щелочную или кислотную обработку.

Одним из методов препарирования растительных масел является их полимеризация. Полимеризованные масла получаются нагреванием рафинированных масел. Полимеризацию льняного и периллового масел осуществляют при температуре до 300—315°; рыбьих жиров — при температуре 285—290°, а тунговое и отисиковое масло полимеризуют при 230°, но не выше 260°. Степень полимеризации контролируется измерением вязкости масел. Продолжительность полимеризации зависит от природы масла, заданной вязкости и температуры полимеризации. В процессе полимеризации йодное число масла уменьшается и оно темнеет. Для получения светлых полимеризованных масел процесс ведут под вакуумом. Полимеризованные масла применяются для производства масляно-смоляных лаков и эмалей, а также для изготовления литографских олиф.

Другим методом препарирования масел является их окисление кислородом воздуха при температуре от 70 до 140°. В результате такой обработки вязкость масел значительно увеличивается. Пленки окисленного масла желтеют сильнее, чем пленки полимеризованного, они менее стойки в процессе старения и энергично реагируют с основными пигментами. Окисленное льняное масло применяется для изготовления строительных эмалей, а также для производства линолеума.

Для повышения способности масла высыхать за счет изменения положения двойных связей в остатках жирных кислот триглицеринов без изменения их количества применяют метод изомеризации (внутренней перегруппировки). При каталитической изомеризации масел происходит переход двойных связей из несопряженного положения в сопряженное

$$R{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}R \longrightarrow$$
$$\longrightarrow R{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_2R$$

Изомеризованные масла применяются в производстве лаков вместе с дегидрированным касторовым маслом. Дегидратация касторового масла дает возможность из невысыхающего масла получать высыхающее, образующее пленки высокого качества. Дегидрирование касторового масла идет в присутствии катализаторов: серной кислоты, свинцовых и кобальтовых солей жирных кислот, бисульфата натрия и др.

Касторовое масло содержит от 80 до 85% рицинолевой кислоты. В результате дегидратации в масле легко образуются триглицериды двух линолевых кислот: с сопряженными связями при девятом и одиннадцатом углеродных атомах и с несопряженными связями при девятом и двенадцатом углеродных атомах. Содержание кислот составляет по 40—42%, однако в дегидрированном касторовом масле, полученном в промышленных условиях, линолевой кислоты с сопряженными связями находится лишь 25—30%. Это объясняется тем, что остальная кислота вступила в реакцию полимеризации. Исследование реакции дегидратации касторового масла показало,

что это очень сложный процесс, сопровождающийся целым рядом побочных реакций. В связи с этим процесс дегидратации касторового масла выразить простым химическим уравнением невозможно.

Дегидрированное касторовое масло широко применяется для производства алкидных смол, эпоксидных эфиров, полиуретановых покрытий и т. д.

В последнее время в практике лакокрасочного производства нашли применение малеинизированные масла.

При присоединении малеинового ангидрида к ненасыщенной части молекулы масла повышается ее термореактивность. Малеинизированные масла не отличаются повышенной способностью к высыханию, так как малеиновый ангидрид присоединяется к радикалу жирной кислоты по месту двойной связи, тем самым несколько замедляя окисление масла в процессе высыхания. Обработка малеиновым ангидридом льняного и соевого масел несколько ускоряет процесс их высыхания. Малеинизированные масла можно этерифицировать многоатомными спиртами (глицерином, пентаэритритом и др.). Для повышения термореактивности масел достаточно применить 2—10%-ный малеиновый ангидрид. Малеинизированные масла применяют для модификации феноло-формальдегидных смол, а также для получения водорастворимых масел. Для этого малеиновый аддукт обрабатывают аммиаком или аминами.

Сиккативы представляют собой мыла тяжелых металлов (свинца, кобальта и марганца). В настоящее время наряду с указанными мылами применяют также соли кальция, цинка, железа и соли различных жирных кислот. Сиккативы применяются для ускорения высыхания лакокрасочных материалов, содержащих высыхающие растительные масла или их жирные кислоты.

Их получают методом сплавления или осаждения. Осажденные сиккативы обладают лучшим цветом и содержат больше металла, чем плавленые сиккативы. Обычно сиккативы применяют в следующих соотношениях: 0,6% свинца, 0,04% кобальта и 0,004% марганца от веса масла или 0,3% свинца и 0,03% кобальта от веса сухого остатка смолы.

Работа №1

Рафинация масла

Исходное сырье

Масло льняное, отбельная глина.

Приборы: фарфоровый стакан на 200—250 *мл*;
механическая мешалка с моторчиком;
воронка для горячего фильтрования;
термометр;
электронагреватель.

100 *г* масла помещают в фарфоровый стакан на 200 *мл*, добавляют 10% отбельной глины и нагревают до 100° при размешивании в течение часа. После нагрева масло отделяют от отбельной глины на воронке для горячего фильтрования и испытывают по следующим показателям: наличие слизистых веществ в масле после обработки его глиной; цвет рафинированного масла по йодометрической шкале.

Работа № 2

Получение полимеризованного масла

Исходное сырье

Льняное масло.

Приборы: стакан фарфоровый на 500 *мл*;
термометр;
электроплитка.

300 *г* льняного масла, освобожденного от слизистых веществ, помещают в фарфоровый стакан, быстро нагревают до 280° и выдерживают при этой температуре 6 час. (Процесс можно вести в токе CO_2). После 4—5 час. нагрева отбирают пробы для определения вязкости. При этой же температуре можно вести полимеризацию в присутствии 1% одного из следующих катализаторов: PbO, CaO, ZnO в течение 5 час. Сырое льняное масло полимеризуют в присутствии 2% кальций-цинкового резината, применяемого в качестве стабилизатора при нагревании до 200°. Резинат растворяют в масле. Затем доводят температуру масла до 280° и нагревают 6 час.

Полимеризацию масла можно вести также при температуре 300° в течение 5 час. Полимеризация льняного масла происходит за 25 мин. при температуре 320° и давлении 740 *мм*.

Полимеризацию древесного масла нужно вести при особых температурных условиях или в смеси с другими маслами или с канифолью. В смеси с льняным древесное масло (в соотношении 1 : 1, 2 : 1 и т. д.) полимеризуют 1—2 час. при температуре 250—270°. Полимеризацию древесного масла в присутствии 30% канифоли проводят в течение 1—2 час. при температуре 280—300°. Для получения полимеризационного древесного масла его нагревают до 250°, охлаждают до 200°, вновь нагревают до 240°, дают остыть до 200°, нагревают до 230° и опять охлаждают, повторяя эту операцию несколько раз до получения древесного масла определенной степени полимеризации.

Примечание. Определение скорости желатинизации древесного масла проводят следующим образом: 5 *мл* древесного масла помещают в пробирку, зажатую в деревянный штатив, затем пробирку с маслом вносят в нагретую до 230° масляную баню и одновременно пускают секундомер. Постепенно помешивая стеклянной палочкой содержимое пробирки, наблюдают момент желатинизации. Время отсчитывают по секундомеру.

Готовый продукт испытывают по следующим показателям: вязкость, коэффициент рефракции, кислотное и йодное числа, скорость высыхания с сиккативом.

Работа № 3

Получение оксидированного масла

Исходное сырье

Масло льняное.

Приборы: оксидатор;
водоструйный насос;
термометр;
масляная баня;
электроплитка.

150 *г* сырого льняного масла помещают в пробирку для оксидации, опущенную в масляную баню, и нагревают до 105°, после чего начинают продувать воздух через барбатер. Окисление ведут 5—10 час., количество воздуха должно составлять примерно 0,5 *л* в минуту. Окисление масла можно проводить в присутствии 1—3% одного из катализаторов (смеси марганца и нафтената кальция или свинцово-марганцевого сиккатива). Готовый продукт испытывают по следующим показателям: вязкость оксидированного масла, коэффициент рефракции, кислотное число, число омыления и йодное число, содержание оксикислот, перекисей и альдегидов, время высыхания с сиккативом.

Работа № 4

Получение дегидратированного касторового масла

Исходное сырье

Масло касторовое, бисульфат натрия.

Приборы: трехгорлая колба с мешалкой и трубкой для подачи CO_2;
термометр;
масляная баня;
фарфоровый стакан емкостью 1 *л* с мешалкой;
электроплитка.

В трехгорлую колбу на 500 *мл*, снабженную мешалкой, термометром и трубкой для подачи CO_2, вносят 300 *г* касторового масла. Содержимое колбы нагревают до 100—110°, затем включают мешалку и начинают подавать CO_2. После этого в колбу добавляют 6 *г* бисульфата натрия, постепенно поднимая температуру до 220—230°. При этой температуре смесь выдерживают 1—1,5 час. до получения вязкости 80—100 сек. (по ВЗ-4 при 20°). После получения указанной вязкости обогрев выключают и массу охлаждают до комнатной температуры.

Затем определяют вязкость, кислотное число, гидроксильное число и число омыления.

300 *г* касторового масла нагревают в фарфоровом стакане до 120°, после чего вводят 7,5 *г* свинцово-марганцевого плавленого линолеата или рицинолеата и тщательно размешивают. Затем нагревают содержимое стакана до 280—290° и полимеризуют при этой температуре 7 час., отбирая пробы по 100 *г* через 3 и 5 час.

Если дегидратированное касторовое масло имеет высокое кислотное число (30—40), его этерифицируют глицерином. Последний берут в количестве 1—2% от веса массы и нагревают с маслом 1 час при 280°. В дегидратированном касторовом масле определяют вязкость, коэффициент рефракции, гидроксильное, кислотное и йодное числа.

Получение жирных кислот дегидратированного касторового масла. В фарфоровый стакан емкостью 1 *л*, снабженный мешалкой, вводят 250 *г* дегидратированного касторового масла и 250 *г* воды.

Массу при перемешивании нагревают на электрической плитке до 50—60° и постепенно вводят 15%-ный раствор щелочи в количестве 485 *г* для KOH и 350 *г* для NaOH. Всю массу нагревают до 95—105° при постоянном перемешивании и ведут омыление в течение 2—3 час. Полноту омыления проверяют на растворимость в воде. После полного омыления в массу добавляют 350 *г* 20%-ного раствора H_2SO_4 (для NaOH) или 325 *г* 20%-ного раствора HCl (для KOH).

Разложение мыла продолжается в течение 2—3 час. Затем массу охлаждают, а воду сливают через делительную воронку. Выделившиеся в осадок кислоты промывают в делительной воронке до полного удаления ионов SO_4'' (проба с $BaCl_2$). Промытые кислоты высушивают под вакуумом при температуре 50—70°. Потом определяют кислотное число, число омыления, гидроксильное число, диеновое число, коэффициент преломления.

Работа №5

Получение малеинизированного тунгового масла

Исходное сырье

Тунговое масло	90
Малеиновый ангидрид	10
	100%

П р и б о р ы: реактор с мешалкой и обратным холодильником;
электронагреватель (до 200—250°);
термометр (до 200—250°);
баллон с CO_2.

В реактор вносят 135 *г* тунгового масла и после нагрева до температуры 125—130° постепенно (в течение 15—25 мин.) вводят 15 *г* малеинового ангидрида. Над поверхностью реакционной массы пропускают ток CO_2. Затем ее нагревают до 180°. При этой температуре смесь выдерживают 1,5—2 час. до тех пор, пока содержание свободного ангидрида не будет превышать 2,5%, а вязкость (по ВЗ-4 при 18—20°) будет равна 9—12 мин.

Продукт применяется для пластификации феноло-формальдегидных смол. Готовая смола проверяется по следующим показателям: вязкость по ВЗ-4, содержание свободного малеинового ангидрида.

Работа №6

Получение изомеризованных жирных кислот и растительных масел

Исходное сырье

Льняное масло (или подсолнечное, или соевое), этиленгликоль, NaOH, H_2SO_4, флуоредин, бентонит, силикагель, каолин.

П р и б о р ы: автоклав;
фарфоровый стакан на 300—500 *мл*;
термометр.

100 *г* льняного, подсолнечного или соевого масла, 15 *г* NaOH и 100 *г* воды помещают в автоклав и нагревают 4 час. при температуре 222—235°. Продукты омыления переносят в фарфоровый стакан и ведут разложение мыла 40%-ной серной кислотой, затем продукт промывают и сушат при 105—110° в шкафу, в котором пропускают CO_2. Изомеризацию льняного, подсолнечного или соевого масла можно провести и другим способом: 250 *г* масла. 40 *г* NaOH и 250 *г* этиленгликоля нагревают 3—5 час. в колбе с обратным холодильником при температуре 180—185°. Затем продукт выделяют 40%-ной серной кислотой. У полученных изомеризационных жирных кислот определяют коэффициент рефракции, йодное число, кислотное число и число омыления.

Изомеризованные жирные кислоты используют для получения алкидных смол и глицериновых эфиров (при температурах 200, 250 и 280°).

Для получения изомеризованного масла берут 200 *г* масла (льняного, подсолнечного или соевого), помещают в фарфоровый стакан и при постоянном размешивании нагревают при температуре 250—280° с 1—10% одного из катализаторов (флуоредин, бентонит, силикагель, каолин). Нагревание ведут в зависимости от количества и типа катализатора от 3 до 5 час. в присутствии CO_2 или N_2. У изомеризованного масла определяют удельный вес, вязкость, коэффициент рефракции, йодное число и т. п.

Работа №7

Получение сиккативов

Исходное сырье

Канифоль, льняное масло, асидол, NaOH, жирные кислоты льняного масла, PbO, пиролюзит, известь, уксуснокислый свинец, хлористый марганец, сернокислый кобальт.

П р и б о р ы: фарфоровый стакан на 500 *мл* с мешалкой;
термометр;
электроплитка.

Получение плавленых резинатов. 100 *г* канифоли нагревают в фарфоровом стакане до 240° и при размешивании добавляют небольшими порциями 5% CaO. Смесь нагревают до достижения прозрачной капли на стекле, и у полученного продукта определяют кислотное число, температуру размягчения по Кремер—Сарнову и растворимость в масле (1 часть резината и 2 части масла при 240°).

Для получения резината свинца 100 *г* канифоли нагревают (в фарфоровом стакане) до 220—250°, после чего при помешивании постепенно добавляют 15 *г* глета, растертого в небольшом количестве льняного масла (готовность определяют по прозрачности капли на стекле). Растворимость готового продукта определяют при 130—150° в скипидаре, уайт-спирите и льняном масле.

Резинат марганца получают следующим образом: 100 *г* канифоли нагревают до 170° и постепенно добавляют 8—15 *г* пиролюзита (высушенного при температуре 110—120°, хорошо размельченного и содержащего 50—60% перекиси марганца). Пиролюзит вводят при энергичном размешивании и после введения очередной порции следят за тем, чтобы осела пена, а потом добавляют следующую порцию пиролюзита.

После внесения всего количества пиролюзита температуру реакционной смеси доводят до 240—250° и выливают ее на противень. Устанавливают процент потерь и определяют растворимость резината в скипидаре, уайт-спирите и льняном масле при температуре 110—150°.

Для получения свинцово-марганцевого резината 100 *г* канифоли нагревают до 220° и, перемешивая, постепенно прибавляют смесь из 4 *г* окиси свинца и 2,5 *г* пиролюзита. Затем температуру поднимают до 280° и резинат испытывают по следующим показателям: цвету, прозрачности, растворимости, активности*.

Получение плавленых линолеатов и нафтенатов. 100 *г* жирных кислот льняного масла нагревают до 100° и постепенно при размешивании вводят 20 *г* PbO. Определяют выход и растворимость линолеата свинца в скипидаре, уайт-спирите и льняном масле при 130—150°.

Для приготовления линолеата марганца 100 *г* жирных кислот льняного масла нагревают до 250° и постепенно при помешивании вводят 10 *г* пиролюзита, борнокислого марганца или гидрат окиси марганца. Затем температуру повышают до 300° и заканчивают процесс.

Плавленый нафтенат свинца получают следующим образом: 100 *г* асидола нагревают до 100—105° и постепенно при помешивании вводят 20 *г* PbO. Процесс заканчивают при получении однородной массы. Готовые продукты испытываются по тем же показателям, что и резинаты.

---

* Сырое льняное масло с добавлением 10%-ного сиккатива (по объему) должно высыхать от пыли при температуре 18—20° не более чем за 7 час.; полностью — через 24 час.

Работа № 8

Получение осажденных резинатов, линолеатов и нафтенатов

(Сырье и приборы см. в работе № 7)

Осажденный резинат свинца готовят следующим образом: 100 *г* канифоли омыляют 10%-ным раствором NaOH (10 *г*). После омыления прибавляют при нормальной температуре 41 *г* уксуснокислого свинца, растворенного в 500 *мл* воды. Свинцовая соль абиетиновой кислоты выпадает в виде осадка. При избытке щелочи одновременно может выпадать гидрат окиси свинца, препятствующий растворению резината в растворителе. Добавление водного раствора соли к раствору мыла ведут при постоянном перемешивании. Полученный осадок переносят на воронку Бюхнера, промывают теплой водой и сушат при температуре 70—80°.

Осажденный резинат марганца готовят путем взаимодействия канифольного мыла с 22—23 *г* хлористого марганца, растворенного в 220—230 *мл* воды. Определяют растворимость осажденных резинатов в скипидаре, уайт-спирите и льняном масле при 130—180°.

Осажденный линолеат свинца и марганца готовят аналогично осажденному резинату свинца с той лишь разницей, что вместо канифоли используют льняное масло. Омыление масла ведут едкой щелочью в количестве несколько меньшем (на 5—7%) против рассчитанного по числу омыления масла. Воду из линолеатов после промывки удаляют путем нагрева до температуры 130—140°.

Удаление воды можно проверить, растворяя осадок сиккатива в скипидаре или уайт-спирите (1 : 1). Линолеат растворяется, а вода отстаивается в отдельный слой. Осажденные линолеаты при хранении на воздухе теряют способность легко растворяться в масле, ввиду чего их сразу же после получения необходимо растворять в льняном масле в отношении 1 : 1 или 1 : 2.

Для получения осажденного нафтената свинца или марганца 100 *г* асидола омыляют 10%-ным раствором щелочи при 100°, предварительно определив кислотное число асидола для расчета необходимой для омыления щелочи. После омыления асидола берут 2—3 *г* полученного мыла и обрабатывают его в делительной воронке 2 н. H_2SO_4. Нафтенатовые кислоты извлекают серным эфиром. Эфирную вытяжку промывают водой до нейтральной реакции (по метилоранжу), высушивают сернокислым натрием, отфильтровывают и отгоняют эфир и определяют кислотное число асидола.

По кислотному числу асидола, выделенного из мыла, рассчитывают количество углекислого свинца, хлористого марганца или сернокислого кобальта, необходимое для получения нафтенатов. К полученному мылу, разбавленному достаточным количеством воды, добавляют 10%-ный раствор указанной выше соли. При реакции обменного разложения нафтеновые соли свинца или марганца выпадают в виде осадка, который после отделения водного слоя промывается теплой водой и сушится при 70—80°. Высушивание нафтенатов можно производить путем их растворения в скипидаре или уайт-спирите в отношении 1 : 1.

У осажденных нафтенатов определяют растворимость в скипидаре, уайт-спирите и льняном масле при 130—150°, а также их активность.

Методические указания

В главе IV приведены 53 работы, составленные на основе современной полимерной химии.

В разделе А даются работы по важнейшим типам поликонденсационных смол (алкидные смолы, феноло-формальдегидные смолы, эпоксидные смолы, мочевино-меламино-формальдегидные смолы и др.).

В разделе Б приведено 15 работ по синтезу полимеризационных смол, имеющих наибольшее промышленное значение.

В разделе В дано 8 работ по препарированию растительных масел и изготовлению сиккативов.

Приводимые работы могут быть использованы в двух направлениях:

1. При прохождении лабораторного практикума по курсу «Химия высокомолекулярных соединений». Студенты-заочники с учетом практического опыта работы на производстве и в соответствии с заданием преподавателя могут выполнять следующие работы:

по разделу А — № 3, 4, 5, 6, 7, 8, 12, 14, 15, 24, 28, 29;
по разделу Б — № 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 10, 11, 12.

2. При прохождении лабораторного практикума по курсу «Химия и технология пленкообразующих веществ» студент выполняет работы по каждому из разделов А, Б и В. Согласно заданию ведущего практикум преподавателя и с учетом опыта практической работы по синтезу поликонденсационных смол рекомендуется выполнить не менее одной-двух работ по каждому виду смол (полиэфирные, феноло-формальдегидные, мочевино- или меламино-формальдегидные, эпоксидные); по синтезу полимеризационных смол — не менее двух-трех работ (например, получение винилового полимера, стирольного полимера, перхлорвиниловой смолы); по препарированию масел и изготовлению сиккативов — не менее одной работы по каждому виду.

При выборе задания следует учитывать работы по синтезу искусственных смол различными методами: эмульсионным, в растворителе, плавления (в блоке), приведенными в главе III.

ЛИТЕРАТУРА

Лосев И. П., Федотова О. Я. Практикум по химии высокомолекулярных соединений. Госхимиздат, 1959, стр. 84—163.

Коршак В. В. Методы высокомолекулярной органической химии, т. I. Изд-во АН СССР, 1953, стр. 194—257; 338—419; 431—473; 481—530.

Киселев В. С. Олифа и лаки. Госхимиздат, 1948.

Дринберг А. Я. Технология пленкообразующих веществ. Госхимиздат, 1961, стр. 147—237; 361—505.

ГЛАВА IV

СПОСОБЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЛАКОВ И КРАСОК

1. Общие сведения о пленкообразующих материалах

Высокомолекулярные соединения, применяемые в лакокрасочной промышленности, имеют различную природу: простые эфиры (целлюлозы), углеводороды (полиэтилен, каучук), галоидопроизводные (поливинилхлорид и дополнительно хлорированный поливинилхлорид, названный в технике перхлорвиниловой смолой), полиспирты (поливиниловый и полиаллиловый), производные полиспиртов (поливинилбутираль и др.). Некоторые органические вещества, например высыхающие масла, переходят в высокомолекулярные соединения в процессе пленкообразования.

В зависимости от характера процесса образования пленки А. Я. Дринберг разделяет пленкообразователи на следующие группы:

а. Термопластичные пленкообразователи (поливинилацетат, эфиры целлюлозы, поливинилацетали и др.); при нагревании размягчаются, при охлаждении затвердевают.

б. Термореактивные пленкообразователи (феноло-альдегидные смолы и др.); при нагревании необратимо переходят в неплавкое и нерастворимое состояние.

в. Самоокисляющиеся пленкообразователи (высыхающие масла, алкиды и др.); способны к химическим превращениям и без нагревания, благодаря присоединению кислорода воздуха. Обычно самоокисляющиеся пленкообразователи термореактивны.

г. Пленкообразователи (полиуретановые, химически реактивные, феноло-альдегидные смолы и др.), превращающиеся под влиянием химических соединений в высокомолекулярные пленки без присоединения кислорода воздуха.

Пленкообразующие жидкости, изготовленные из растительных масел, называются олифами (самоокисляющиеся); пленкообразующие жидкости, изготовленные из смеси растительных масел и искусственных смол, называются масляными лаками (термореактивные, самоокисляющиеся); пленкообразующие вещества, изготовленные из высокополимерных соединений (смол), называются смоляными лаками (они могут быть термопластичными или термореактивными).

Пленкообразующие вещества, изготовленные на основе эфиров целлюлозы и содержащие смолы, масла, пластификаторы, растворители, называются эфироцеллюлозными лаками.

Большинство высокомолекулярных соединений используется для получения пленок-покрытий из растворов. В последнее время найдены условия, позволяющие применять высокополимерные вещества (синтетические латексы) в виде водных дисперсий.

При использовании в качестве пленкообразователей синтетических смол, эфиров целлюлозы и т. п. возникает необходимость применения пластифицирующих веществ — пластификаторов, представляющих собой нелетучие соединения, сохраняющиеся в лаковой пленке после ее высыхания и сообщающие ей эластичность.

Пластификаторы, применяемые в лакокрасочной технологии, должны обязательно совмещаться с растворителями и пленкообразующими веществами; в противном случае пленка может оказаться неоднородной.

Пластификаторы должны обладать возможно более низкой упругостью паров, иметь как можно более низкую температуру плавления, быть устойчивыми к действию света и атмосферным влияниям, быть бесцветными, без запаха, химически стойкими, обладать способностью растворять высокополимерные вещества и другие лаковые компоненты.

По механизму пластификации необходимо сказать следующее. Как известно, молекулы пленок термопластичных высокомолекулярных соединений связаны между собой силами побочных валентностей. Эти силы слабее сил первичной валентности или непосредственной химической связи и благодаря этому могут быть без особого труда нейтрализованы или связаны.

Относительно небольшие молекулы применяемых пластификаторов, распределяясь между молекулами полимерного соединения, эффективно нейтрализуют большую часть сил побочных валентностей. Это обуславливает большую свободу взаимного передвижения молекул полимерного соединения и соответственно повышает его эластичность. При этом силы когезии между макромолекулами уменьшаются и одновременно уменьшается прочность пленки на разрыв.

Наиболее часто употребляемыми в настоящее время пластификаторами являются дибутилфталат, ди-о-октилсебацинат, трикрезилфосфат, хлорированный дифенил, полиэфирные смолы, алкидные смолы и др.

2. Краткие сведения о способах пленкообразования

Как известно, переход растворов или сплавов полимерных материалов в аморфное твердое состояние называется процессом пленкообразования. Образование лакокрасочной пленки из низкомолекулярных, а также из высокомолекулярных веществ может осуществляться за счет различных процессов: испарения растворителей (спиртовые, нитроцеллюлозные, поливиниловые лаки), окислительных процессов (масла и модифицированные маслами смолы), процессов конденсации (мочевино-меламино-феноло-формальдегидные смолы), процессов полимеризации (стиролсодержащие смолы и т. д.), а в случае использования латексов — за счет коалесценции (слипания макромолекул).

В последние годы предложены новые методы нанесения высокополимерных соединений с целью пленкообразования из расплавов (газопламенное распыление), за счет химических реакций (эпоксидные смолы) и др.

Известно, что пленкообразующие вещества классифицируются как по виду (природе) пленкообразующей основы, так и в зависимости от эксплуатационных требований к покрытию.

Чистые пленки, получаемые только из растворов пленкообразующих веществ, особенно природного происхождения, в большинстве случаев недостаточно атмосферостойки и водопроницаемы. Поэтому в технике чаще используют пигментированные покрытия. Следовательно, при выборе исходных материалов для составления красок и эмалей внимание должно быть сосредоточено не только на выборе пленкообразующей основы, но

также и на подборе соответствующих пигментов. В процессе пленкообразования имеет значение и летучая часть лаков и красок. Речь идет о растворителях и разбавителях, характеристика которых приводится в табл. 5, 6 (стр. 69, 70). Все же из перечисленных компонентов, входящих в состав лаков и красок, связующая основа — главная составная часть.

Связующая основа связывает частицы пигмента и обеспечивает прилипание покрытия к окрашиваемой поверхности.

Если известны технические требования на данное покрытие, можно определить, какой тип связующего больше подходит для данного случая. Например, если технические требования предусматривают высокую стойкость покрытия к щелочам, то связующие типа высыхающих масел, алкидов или других полиэфиров непригодны из-за присутствия в них сложноэфирных групп, склонных к омылению под действием щелочей. Если требуется стойкость к окислению при высоких температурах, не следует применять смолы, содержащие значительное количество ненасыщенных высокомолекулярных углеводородов. В ряде случаев выбор связующего определяется не только его химической стойкостью, но и адгезионными свойствами; так, например, при решении вопроса о коррозионной защите подводной части судов целесообразность использования стабильных углеводородных смол сомнительна вследствие их плохой адгезии. В этом случае предпочтительнее применять масляно-смоляные лаки с меньшей химической устойчивостью, но с лучшей адгезией, чем у углеводородных или виниловых смол. Несмотря на то, что пленка высокомолекулярных синтетических смол разрушается медленнее, чем пленка масляных лаков, плохая адгезия смоляных покрытий приводит к процессу коррозии под пленкой и тем самым ликвидирует преимущества, создаваемые высокой химической стойкостью пленки.

Стоит заметить, что выбор пленкообразующей основы, обладающей химической устойчивостью и высокими адгезионными качествами, произвести довольно трудно, так как пленкообразующие основы с химической структурой, обеспечивающей хорошую адгезию, часто обладают низкой химической устойчивостью. Именно поэтому обычно используют разнослойные покрытия. Большое значение при выборе типа связующего имеет также знание способов образования пленки, обеспечивающих получение пленки с оптимальными свойствами. В связи с этим о главных способах пленкообразования необходимо помнить следующее.

Образование пленки путем химических реакций. Способ основан на том, что связующее из подвижной жидкой формы переходит в твердую аморфную структуру за счет действия определенных химических реакций. К таким реакциям относится окисление (в случае применения высыхающих масел) или полимеризация, происходящая при горячей сушке. Для материалов указанной структуры удаление разбавителя путем испарения совершенно недостаточно для получения высококачественной пленки.

В этот класс связующих термореактивного типа или отвердевающих в результате химических процессов входят высыхающие масла (алкиды, масляные лаки, модифицированные высыхающие масла, эпоксидные смолы), формальдегидные конденсационные смолы (фенольные, мочевинные), аллиловые смолы и полиуретаны.

Образование пленки из растворов смол. При этом способе используются связующие, состоящие из стабильных смолообразных веществ, обладающих термопластичностью, растворимостью и химической устойчивостью. Образование пленки из раствора этих смол заканчивается вместе с полным испарением растворителя. К этой группе материалов относятся нитроцеллюлоза и многие другие сложные и простые эфиры целлюлозы, большинство виниловых смол (полиакрилаты или полиметакрилаты), стирольные смолы, некоторые полиэфирные смолы, поливиниловые эфиры, полиэтилен, политетрафторэтилен и др. Этот класс связующих, сравнительно недавно вошедший в технологию покрытий, уже приобрел важное промышленное значение, особенно в тех случаях, когда нельзя применять высокотемпературную сушку покрытий.

Образование пленки из расплавов смол. В последние годы установлено, что смолы, имеющие среднюю или трудную растворимость, могут быть расплавлены. При этом свойства расплавленных смол существенно не изменяются. Установлено, что с помощью растворителя или пластификатора достигается снижение точки плавления смол и при этом получается расплав, или горячий раствор. При охлаждении расплавленные смолы, или горячие растворы, превращаются в твердый гель в результате коалесценции. При этом способе пленкообразования разбавитель или совсем не нужен, или же играет второстепенную роль как средство снижения точки плавления. Основным же процессом является плавление и остывание расплава смол. Метод расплава применяется при нанесении окунанием расплавленных изоляционных лаков, при нанесении горячих растворов полиэтилена, при газопламенном распылении смол.

Пленкообразование в результате применения дисперсионных смол. Принцип метода заключается в том, что в летучем нерастворителе диспергируют частицы полимера. Данный способ не исключает применения растворителя, но в этом случае имеется возможность не ждать, пока полимер полностью растворится. Условия получения покрытия подобны условиям получения дисперсии пигментов в обычных связующих, где смола вместе с пигментом является частью диспергированной фазы, а не частью связующего. При диспергировании связующего в воде получается латекс или эмульсия; частицы смолы концентрируются и осаждаются в результате испарения диспергирующей среды. При этом образуется однородная плотная пленка за счет коалесценции. Дисперсионный метод образования пленки — важнейшее достижение технологии лаков и красок за последние годы. Он открывает большие возможности использования химически стойких термопластичных смол, таких как поливиниловые, нерастворимые синтетические каучуки и политетрафторэтилены. Ниже, в качестве примера характеризуются полимерные пленкообразователи на основе кремнийорганических соединений. Кремнийорганические полимеры получают двумя основными способами: путем замещения и путем прямого синтеза. В методе замещения применяются такие соединения кремния, как четыреххлористый кремний или тетраэтилортосиликат. Галоидная или сложноэфирная группа заменяется органическими группами в результате простых или сложных реакций. Основные химические реакции обоих указанных методов сводятся к следующему.

1. Реакция Гриньяра:

$$RMgCl + SiCl_4 \rightarrow \begin{matrix} R_1SiCl_3 \\ R_2SiCl_2 \\ R_3SiCl \end{matrix} + MgCl_2$$

2. Прямой синтез:

$$RCl + Si \xrightarrow[\text{тепло}]{\text{катализ}} \begin{matrix} R_1SiCl_3 \\ R_2SiCl_2 \\ R_3SiCl \end{matrix}$$

Органохлорсиланы могут быть получены любым из методов и разделены дистилляцией на различные промежуточные продукты. При этом процесс может протекать в две стадии: сначала происходит гидролиз, а затем конденсация.

3. Гидролиз:

$$\begin{matrix} R_1\,\mathrm{Si\,Cl_3} \\ R_2\,\mathrm{Si\,Cl_2} \\ R_3\,\mathrm{Si\,Cl} \end{matrix} + X\,\mathrm{H_2O} \rightarrow \begin{matrix} R_1\,\mathrm{Si\,(OH)_3} \\ R_2\,\mathrm{Si\,(OH)_2} \\ R_3\,\mathrm{Si\,(OH)} \end{matrix} + \mathrm{HCl}$$

органосиланолы

4. Конденсация:

$$\begin{matrix} R_1\,\mathrm{Si\,(OH)_3} \\ R_2\,\mathrm{Si\,(OH)_2} \\ R_3\,\mathrm{Si\,(OH)} \end{matrix} \xrightarrow{-\mathrm{H_2O}} \begin{matrix} & R & & R & & R & \\ & | & & | & & | & \\ - & \mathrm{Si} & -\mathrm{O}- & \mathrm{Si} & -\mathrm{O}- & \mathrm{Si} & -R \\ & | & & | & & | & \\ & R & & \mathrm{O} & & R & \\ & & & | & & & \\ & & -\mathrm{O}- & \mathrm{Si} & -\mathrm{O}- & & \\ & & & | & & & \\ & & & R & & & \end{matrix}$$

Строение и свойства конечного продукта определяются введенным органическим радикалом, а также степенью замещения. Степень замещения или отношение $R:\mathrm{Si}$ зависит от выбора промежуточных органохлорсиланов. Например, если органодихлорсилан (R_2SiCl_2, где R — метильная группа) подвергнуть гидролизу, а затем конденсации, получается жидкий полимер линейного или циклического строения:

$$\begin{matrix} & \mathrm{CH_3} & & \mathrm{CH_3} & & \mathrm{CH_3} & & \mathrm{CH_3} & \\ & | & & | & & | & & | & \\ - & \mathrm{Si} & -\mathrm{O}- & \mathrm{Si} & -\mathrm{O}- & \mathrm{Si} & -\mathrm{O}- & \mathrm{Si} & -\mathrm{O}- \\ & | & & | & & | & & | & \\ & \mathrm{CH_3} & & \mathrm{CH_3} & & \mathrm{CH_3} & & \mathrm{CH_3} & \end{matrix}$$

Для регулирования вязкости полимера в качестве агента, обрывающего цепь, может быть введено монофункциональное звено, например триметилмонохлорсилан. Промежуточные продукты, полученные из моно- и дифункциональных хлорсиланов, жидки и не затвердевают, так как не имеют поперечных связей. Поперечные связи, характерные для смолообразного строения, могут быть получены в полимерах, содержащих трифункциональные или тетрафункциональные элементарные звенья. Варьированием органических радикалов и отношения R/Si можно получить смолы с различными свойствами: от весьма гибких и медленно твердеющих до твердых, хрупких и быстро твердеющих. Силиконовые продукты независимо от того, в каком состоянии они находятся,— жидком, смолообразном или каучукоподобном — обладают рядом ценных свойств: стабильностью в больших температурных пределах (от —80° до 200°), высокой влагоустойчивостью, высокой химической стойкостью, а также хорошими диэлектрическими характеристиками. В лакокрасочной промышленности эти смолы могут быть использованы как для обычных, так и для специальных защитных покрытий.

3. Пигменты

Для придания цвета различным пленкообразующим материалам применяют пигменты, представляющие собой высокодисперсные нерастворимые в воде цветные порошки минерального или органического происхождения, обладающие высоким коэффициентом преломления.

К пигментам предъявляются следующие требования:

а) укрывистость, т. е. способность закрывать грунт, на который наносят краску, так, чтобы он не просвечивал сквозь слой краски. Укрывистость зависит от разности показателей преломления пигмента и связующего;

б) интенсивность окраски, т. е. способность пигмента при смешении его с другими пигментами придавать свой цвет получаемой смеси;

в) маслоемкость (количество масла в граммах, которое расходуется для получения пасты из 100 *г* пигмента);

г) дисперсность (размер частиц пигмента);

д) светостойкость;

е) отсутствие меления (выделение пигмента из покрытия при старении);

ж) атмосферостойкость — стойкость пигмента к действию кислорода воздуха, солнечного света, влаги и колебаниям температуры;

з) стойкость к воздействию химических реагентов (стойкость к щелочам и кислотам).

Пленкообразователи в виде суспензии, состоящей из масла и пигментов, называются масляной краской. Пленкообразователи, в состав которых входят смолы или эфиры целлюлозы, называются эмалями, или эмалевыми красками. При большом содержании пигментов и минеральных наполнителей пленкообразователи называются пигментными пастами. Пигментированные пленки обладают значительно большей устойчивостью к действию влаги и атмосферных влияний, чем пленки, не содержащие пигментов.

И. В. Акимов делит пигменты по их коррозионной стойкости на ингибиторные, нейтральные и пигменты-стимуляторы. К ингибиторным относятся алюминиевая пудра, цинковая пыль, хроматы и др.; к нейтральным — окислы железа, барит, окись кремния; к стимуляторам — сажа, графит.

При проникании влаги через красочную пленку, содержащую ингибиторные пигменты, процесс коррозии протекает медленнее. Коррозионная стойкость пигментов нейтральной группы меньше, при этом продукты коррозии поднимают пленку, ускоряя тем самым процесс коррозии. В красочных покрытиях, содержащих пигменты-стимуляторы, коррозия протекает еще интенсивней.

Пигменты, входящие в состав лакокрасочной пленки, оказывают влияние на ее старение.

Е. Ф. Беленький и И. В. Рискин делят пигменты по цвету на две основные группы: ахроматические и хроматические.

К ахроматическим пигментам относятся белые, черные и серые.

Белые пигменты

Цинковые белила представляют собой чистую окись цинка. Они нестойки к действию щелочей и кислот, но стойки к действию сернистых газов. Применяются для получения красок, не подвергающихся воздействиям атмосферы.

Литопон состоит из смеси сернистого цинка и сернокислого бария. Он весьма стоек к действию извести и щелочей; не чернеет от действия сернистого газа и сероводорода. Светопрочность литопона в масляных красках неудовлетворительна.

Титановые белила представляют собой соединение двуокиси титана с наполнителями (баритом, цинковыми белилами). Двуокись титана стойка к действию щелочей, извести, кислот, сероводорода и сернистого газа. Для атмосферостойких покрытий применяется двуокись титана рутильной модификации.

Белые наполнители. Мел ($CaCO_3$) нерастворим в щелочах; в кислотах (азотной и соляной) растворяется; барит сернокислый ($BaSO_4$) стоек к действию щелочей и извести, к нагреванию и весьма светопрочен.

Черные пигменты

Сажа представляет собой аморфные частички углерода, размером 0,1—2 μ. Отличается стойкостью к действию щелочей, извести и света.

Серые пигменты

Алюминиевая пудра марки ПАК-3 и ПАК-4.

К хроматическим пигментам относятся все цветные пигменты.

Желтые пигменты

Желтый железоокисный (желтая окись железа) представляет собой гидрат окиси железа.

Охра представляет собой пленку, окрашенную гидратом окиси железа.

Сиены содержат железа (Fe_2O_3) до 35—70% и кремневую кислоту. Отличаются более коричневым оттенком по сравнению с охрой. Обладают плохой укрывистостью.

Пигмент светопрочный 2,3 желтого цвета относится к классу азокрасителей.

Красные пигменты

Мумия естественная состоит из окислов железа и алюминия. Различают следующие сорта мумии: мумия глинистая, содержащая не менее 20% безводных окислов железа; мумия железоокисная с содержанием безводных окислов железа выше 35%; мумия бокситовая, содержащая не менее 16% окислов железа.

Мумии устойчивы к действию щелочей, света и атмосферных воздействий.

Сурик железный представляет собой природную окись железа (от 70 до 90%) с примесью глинистых веществ и дисперсного кварца. Устойчив к действию щелочей, атмосферных факторов и света.

Марсы красные состоят в основном из окислов железа. Отличаются высокой укрывистостью, стойки к щелочам, свету и действию атмосферы.

Пигмент алый светопрочен, устойчив к действию щелочей и кислот.

Коричневые пигменты

Умбра представляет собой глинистую породу — продукт выветривания железосодержащих руд, в состав которых входит 6—16% окиси марганца.

Зеленые пигменты

Окись хрома содержит 98—99,5% Cr_2O_3. Пигмент устойчив к действию крепких щелочей и кислот, отличается высокой свето- и атмосферостойкостью. Пигмент обладает невысокой укрывистостью и красящей способностью.

Пигмент зеленый фталоцианиновый светопрочен.

Синие пигменты

Пигмент голубой фталоцианиновый.

Ультрамарин представляет собой алюмосиликат, содержащий натрий и серу. УС — ультрамарин специальный; УМ-1, УМ-2 и УМ-3 применяются для малярных красок.

4. Наполнители

Наполнители представляют собой тонко измельченные порошки минерального происхождения, применяемые для придания специальных св йств лакокрасочным покрытиям (матовости, атмосферостой ости, химической стойкости и др.). В качестве наполнителей используют тальк, барит, микрослюду, микроасбест, магнезию, двуокись кремния и др.

Технология приготовления лакокрасочных материалов зависит от того, к какому основному виду продукции относится исходный материал.

В данной главе приведены лабораторные работы по изготовлению лаков на основе эфиров целлюлозы, карбинольной смолы, эпоксидных смол, непредельных полиэфиров, сополимера винилбутилового эфира с метилметакрилатом и др.

В этой же главе даны способы изготовления нитроэмалей, эмалей на основе перхлорвиниловой смолы, эмалей, содержащих в качестве связующего сополимер винилхлорида с винилидеихлоридом, алкидно-меламинных, эпоксидных и алкидно-стирольных эмалей, водоразбавляемых красок, а также способы изготовления различных грунтов и эмалей. Работы по изготовлению указанных материалов даны с учетом наиболее распространенных в практике.

А. ЛАКИ

Работа № 1

Получение нитрошеллачной политуры

Исходное сырье

Коллоксилин спирторастворимый	2,6
Смола циклогексанон-формальдегидная (ЦФ)	1,3
Шеллак (10%-ный раствор)	33,0
Дибутилфталат	0,8
Трикрезолфосфат	0,4
Бутилацетат	3,1
Этилцеллозольв	12,4
Спирт этиловый	37,1
Бутанол	3,1
Толуол	6,2
	100%

Приборы: колбы с мешалкой (рис. 18).

В колбу вносят 91 *г* спирта и при работающей мешалке добавляют 9 *г* шеллака. Процесс растворения ведется при обычной температуре.

В другую колбу вносят растворители: 55,6 *г* этилового спирта; 4,7 *г* бутилацетата; 18,5 *г* этилцеллозольва; 4,6 *г* бутанола; 9,3 *г* толуола. Затем при работающей мешалке вносят 3,7 *г* коллоксилина, 1,85 *г* смолы ЦФ, 1,0 *г* дибутилфталата и 0,6 *г* трикрезолфосфата.

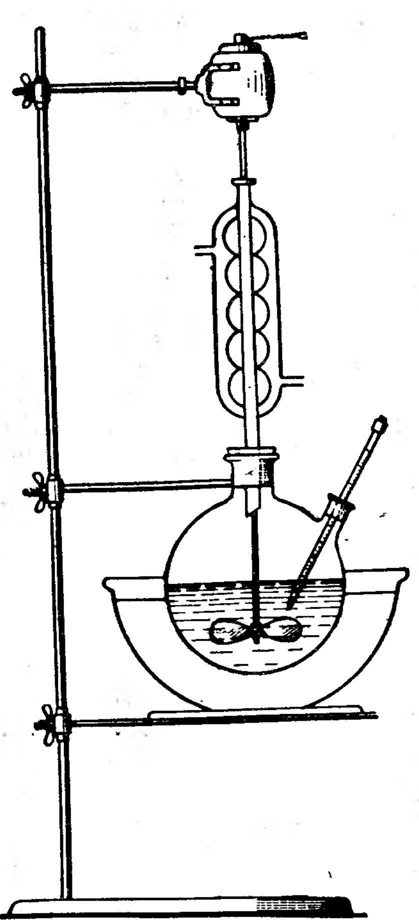


Рис. 18. Колба с обратным холодильником и мешалкой

Все компоненты перемешиваются до полного растворения.

После этого в колбу с 67 *г* нитроосновы при работающей мешалке добавляют 33 *г* раствора шеллака и тщательно перемешивают содержимое.

Показатели готового продукта

Внешний вид — прозрачный раствор от темно-желтого до светло-коричневого цвета.

Сухой остаток 7,0%.

Полирующая способность. Политура при полировке по слою нитролака должна ложиться ровным слоем и образовывать твердую с глянцем поверхность без трещин, пузырей и дымчатого налета.

Работа №2

Получение нитролака (мебельного)

Исходное сырье

Коллоксилин (влажность 30%)	8,9
Смола №154 (50%-ный раствор в сольвенте)	24,8
Смола канифольно-малеиновая (сухая)	15,5
Дибутилфталат	3,72
Этилцеллозольв	8,92
Бутилацетат	2,97
Бутанол	8,92
Циклогексанон	2,97
Сольвент	23,3
	100%

Приборы: колба с мешалкой и обратным холодильником.

В колбу с мешалкой вносят растворители. Включают мешалку и вводят 154 *г* раствора смолы № 154, 90,1 *г* канифольно-малеиновой смолы и 22,2 *г* дибутилфталата. В полученный раствор постепенно вводят 53,4 *г* коллоксилина. Перемешивают до полного растворения. Лак фильтруют через марлю с ватой.

Показатели готового продукта

Внешний вид — прозрачный раствор светло-желтого цвета.

Вязкость по ВЗ-4	60—40 сек.
Сухой остаток	не менее 38%.
Высыхание от пыли	не более 10 мин
Твердость (по маятниковому прибору)	не менее 0,4 (через 48 час. воздушной сушки).

Работа №3

Получение этилцеллюлозного лака

Исходное сырье

Этилцеллюлоза марки ЛК	9,14
Этиловый эфир ортокремневой кислоты	0,48
Циклогексанон-формальдегидная смола	0,38
Ацетон	7,40
Бутилацетат	11,20
Этилцеллозольв	71,40
	100%

Приборы: колба с мешалкой;
термометр;
масляная баня.

В колбу с мешалкой отвешивают 71,4 *г* этилцеллозольва и включают нагрев. При работающей мешалке вносят 9,14 *г* этилцеллюлозы. Температуру поднимают до 78—80° и продолжают размешивать при этой температуре до получения однородного прозрачного раствора (проба на стекле).

К раствору этилцеллюлозы добавляют 0,48 *г* этилового эфира ортокремневой кислоты. Температуру поднимают до 120—130° и при этой температуре проводят модификацию этилцеллюлозы этиловым эфиром ортокремневой кислоты (проба на стекле). Затем добавляют 0,38 *г* циклогексанон-формальдегидной смолы и продолжают размешивание при этой температуре до получения однородного раствора (проба на стекле).

При получении прозрачного раствора температуру снижают до 40° и производят постановку лака на тип (эталон). Лак фильтруют через бязь, фланель или два слоя марли и один слой ваты.

Показатели готового продукта

Внешний вид — прозрачный раствор соломенно-желтого цвета.

Прозрачность	полная.
Вязкость по ВЗ-4 при температуре 18—20°	не выше 60 сек.
Сорность пленки	отсутствует.
Содержание сухого вещества	11,5%.

Скорость высыхания при температуре 100—130°... 2 мин.

Пленка лака при температуре 80—90° не должна размягчаться.

Лаки в лабораторных условиях наносятся на алюминиевую фольгу методом окунания.

Работа № 4

Получение лака на основе смолы БМК-5 с пластификатором

Исходное сырье

Смола БМК-5*	9,50
Смола меламино-формальдегидная (50%-ный раствор)	2,85

---

* Высыхающий алкид средней жирности, модифицированный смесью льняного и тунгового масла.

* Сополнмер бутилметакрилата с метакриловой кислотой.

Этилцеллюлоза марки ЛК	0,96
Дибутилфталат	0,96
Ацетон	25,72
Бутилацетат	25,71
Ксилол	34,30
	100%

Приборы: колба с мешалкой.

В колбу, снабженную мешалкой, согласно рецептуре вносят растворители: 25,72 *г* ацетона, 25,71 *г* бутилацетата, 34,3 *г* ксилола, затем при работающей мешалке 9,5 *г* смолы БМК-5, 0,96 *г* этилцеллюлозы, 2,85 *г* раствора меламино-формальдегидной смолы и 0,96 *г* дибутилфталата. Внесенные компоненты перемешиваются до полного растворения, после чего определяется вязкость и сухой остаток. Лак фильтруется через два слоя марли с ватой.

Показатели готового продукта

Внешний вид	бесцветная прозрачная пленка.
Вязкость по ВЗ-4	16—25 сек.
Сухой остаток	не менее 12,8%.
Продолжительность практического высыхания при 18—23°	не более 2 час.
Прочность на изгиб	не более 1 *мм*.
Твердость пленки (по маятниковому прибору М-1), высушенной при температуре 100° в течение 2 час	не менее 0,5.

Работа № 5

Получение лака на основе сополимера винилбутилового эфира с метилметакрилатом

Исходное сырье

	I тип	II тип
Смола ЛВС-31*	10,0	—
Смола ЛВС-30*	—	10,0
Ксилол	36,0	36,0
Ацетон	27,0	27,0
Бутилацетат	26,5	26,5
Дибутилфталат	0,25	0,25
Трикрезилфосфат	0,25	0,25
	100%	100%

Примечание. Смола ЛВС-30 выпускается в виде 35%-ного раствора в смеси с ацетоном и ксилолом (1:1).

Приборы: колба с мешалкой и обратным холодильником;
термометр;
водяная баня;
электроплитка.

В колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, вносят смолу ЛВС-31 или раствор смолы ЛВС-30, добавляют ксилол, ацетон и бутилацетат в соотношении, указанном в рецептуре, и нагревают до температуры 40—50° при постоянно работающей мешалке. Перемешивают до полного растворения смол. Полноту растворения проверяют на стекле, затем добавляют трикрезилфосфат и дибутилфталат и размешивают еще 30 мин.

По окончании растворения определяют вязкость. В случае если вязкость превышает 12—14 сек., добавляют растворитель Р-5 до требуемой вязкости.

Лак фильтруют через марлю с ватой. Чистота лака проверяется пробой на стекле. В очищенном лаке не должно быть посторонних включений.

Лаки применяются для лакировки алюминиевых сплавов.

Показатели готового продукта

Вязкость лака по ВЗ-4 при 18—20°	12—14 сек.
Содержание сухого вещества	8—10%.
Продолжительность сушки при 18—20°	30 мин.
Прочность пленки на изгиб по шкале гибкости	1 *мм*.

Бензостойкость. Пленка лаков, нанесенная на анодированную дюралевую пластинку и высушенная в течение 24 час. при комнатной температуре, при погружении в бензин марки Б-70 на 30 мин. не должна давать отлипа и отслаиваться от подложки.

Водостойкость. Пленка лаков, нанесенная на анодированную дюралевую пластинку и высушенная в течение 24 час. при температуре 20—25°, не должна белеть, размягчаться и отслаиваться от подложки.

Работа № 6

Получение нитрокарбинольного лака

Исходное сырье

Состав нелетучей части

Коллоксилин ПСВ (считая на сухое вещество)	1,0
Карбинольная смола МБК-10 (считая на сухое вещество)	0,34
Бутилфталат	0,45
Метиловый красный	0,0024
Метиловый оранжевый	0,02

Состав летучей части

Бутилацетат	25
Этилацетат	15
Ацетон	5
Спирт этиловый гидролизный	15
Бутанол	10
Толуол	30
	100%

Рецептура лака в полуфабрикатах

Коллоксилин ПСВ (считая на сухое вещество)	7,25
Карбинольная смола МБК-10 (считая на сухое вещество)	2,46
Дибутилфталат	3,26
Красители (считая на сухое вещество)	0,16
Бутилацетат	21,7

* Сополимеры винилбутилового эфира с метилметакрилатом.

Этилацетат	13,0
Ацетон	4,4
Спирт этиловый	13,0
Бутанол	8,67
Толуол	26,1
	100%

Рецептура 10%-ного раствора красителя

Метиловый красный	1,07
Метиловый оранжевый	8,93
Спирт этиловый	45.00
Бутанол	45,00
	100%

Приборы: колба с мешалкой.

Красители растворяют в колбе, куда согласно рецептуре отвешивают растворители: 72 *г* бутанола и 72 *г* этилового спирта и красители: 1,43 *г* метилового оранжевого и 0,17 *г* метилового красного. Перемешивают до полного растворения красителей.

Затем в другую колбу, снабженную мешалкой, заливают растворители: 211 *г* бутилацетата, 128 *г* этилацетата, 42 *г* ацетона, 119 *г* этилового спирта, 77 *г* бутанола, 253 *г* толуола, 49 *г* 50%-ного раствора смолы МБК-10, 32 *г* дибутилфталата и 16 *г* раствора красителей. После этого при работающей мешалке вносят 72,5 *г* коллоксилина. Перемешивают до полного растворения коллоксилина. В готовом лаке определяется вязкость (15—20 сек.) по ВЗ-4 при 20°.

Лак фильтруется через несколько слоев марли и слой ваты и испытывается по следующим показателям: вязкости, сухому остатку, времени высыхания при 18—20° (не более 5 мин.), физико-механическим свойствам пленки лака и его водостойкости.

Работа №7

Получение масляно-фенольного лака

Исходное сырье

	На основу	На лак
Масло льняное	27,5	16,5
Масло тунговое	27,5	16,5
Смола феноло-формальдегидная (101-М)	45,0	27,0
Уайт-спирит	—	40,0
	100%	100%

Приборы: колба с обратным холодильником и мешалкой;
термометр;
обогрев.

В колбу вносится в соответствии с рецептурой 16,5 *г* льняного масла, 16,5 *г* тунгового и 27 *г* смолы 101-М. Включается обогрев и над массой пропускается слабый ток CO_2. После расплавления смолы (температура около 100°) включают мешалку. При работающей мешалке температуру смеси поднимают до 210°. Если при подъеме температуры наблюдается сильное вспенивание, нагрев необходимо приостанавливать. При температуре 200—210° основу выпаривают до вязкости 48% по «пузырьку воздуха». Вязкость основы начинают проверять при достижении температуры 200°. По достижении вязкости основы 47% по «пузырьку воздуха» процесс прекращается.

Готовая смола охлаждается до 140° и растворяется в уайт-спирите в соотношении: смола — 60%, растворитель — 40%. После растворения проверяется сухой остаток и вязкость раствора.

Очистка готового лака производится через намывной фильтр.

Лак предназначается для изготовления грунта, наносимого окунанием.

Показатели готового продукта

Вязкость по вискозиметру ВЗ-4 при 18—20°	50—60 сек.
Сухой остаток	60—63%.
Кислотное число	не более 10 *мг* КОН.

Высыхание. Лак с сиккативом (1%), разбавленный уайт-спиритом до вязкости 20 сек., должен высыхать при температуре 160° в течение 15 мин.

Твердость пленки (по маятниковому прибору) ... не менее 0,5.

Работа №8

Получение эпоксидно-полиэфирного лака

Исходное сырье

Эпоксидная смола Э-49	25
Меламино-формальдегидная смола (после ваккум-сушки)	5
Полиэфир себациновой кислоты	10
Ацетон	18
Этилцеллозольв	18
Ксилол	24
	100%

Приборы: колба с обратным холодильником;
мешалка;
термометр;
электронагреватель.

В колбу на 500 *мл* согласно рецептуре вносят растворители: 18 *г* ацетона, 18 *г* этилцеллозольва, 24 *г* ксилола, затем при работающей мешалке 25 *г* смолы Э-49, предварительно размельченной на мелкие кусочки, 5 *г* раствора меламино-формальдегидной смолы и 10 *г* полиэфира. Содержимое колбы нагревают до 50° и при этой температуре ведут перемешивание до полного растворения смол.

Затем определяют вязкость лака по ВЗ-4 при 20°. В случае получения завышенной вязкости лак разбавляют смесью указанных растворителей. В случае получения заниженной вязкости добавляются смола и полиэфир в соответствии с указанной рецептурой.

Лак подогревают и фильтруют через вакуум-фильтр, в который вкладывается один слой бязи и два-три слоя асбестовой ваты. Фильтрацию проводят не менее двух раз, после чего проверяют внешний вид пленки, вязкость и сухой остаток.

Работа № 9

Получение эпоксидно-фенольного лака

Исходное сырье

Смола КФ* (50%-ная), смола Э-30, этилцеллозольв, смола Э-05.

Рецептура

	В вес. % (считая на сухое вещество)
Смола КФ	36,0
Смола Э-05 (см. раб. 30, гл. IV)	8,0
Смола Э-30 (см. раб. 26, гл. IV)	6,0
Целлозольв	50,0
	100%

Приборы: колба с мешалкой и шариковым холодильником;
воронка Бюхнера;
термометр.

Процесс растворения эпоксидной смолы ведется в колбе с обогревом, снабженной мешалкой и обратным холодильником. Целлозольв и смолу в весовом соотношении 1 :1 вносят в колбу, поднимают температуру до 40—45° и массу перемешивают до получения однородного прозрачного раствора (проба на стекле). Затем согласно рецептуре в колбу вносят ксиленол-феноло-формальдегидную смолу (КФ), раствор эмульсионно-эпоксидной смолы (Э-05), раствор алкидно-эпоксидной смолы (Э-30) и смесь перемешивают при обычной температуре до получения однородного прозрачного раствора. Однородность раствора определяется визуально нанесением пробы на стекло, а прозрачность — в пробирке. Лак фильтруют на воронке Бюхнера или через слой бязи. Лак предназначается для лакировки белой жести электролитического и горячего лужения и для электроизоляционных целей.

Показатели готового продукта

Цвет лака	от светло- до темно-коричневого.
Вязкость по ВЗ-4	110—125 сек.
Содержание сухого остатка	48%.
Прозрачность	после центрифугирования очень слабая опалесценция.

Лак для испытания разводится целлозольвом до вязкости 12—13 сек. при сухом остатке 18% и наносится на белую жесть путем налива или окунания.

Время высыхания пленки:

I слой при 140—150°	7 мин.
II слой при 180—185°	16—20 мин.

Пленка лака (однослойное и двухслойное покрытие) без заметных изменений внешнего вида должна выдерживать 2-часовое кипячение в дистиллированной воде, в 0,5%-ном растворе поваренной соли, 2%-ном растворе виннокаменной кислоты и 3%-ном растворе уксусной кислоты.

* Ксиленол-фе оло-формальдегидная бутанолизова...

Работа № 10

Получение электроизоляционного пропиточного битумного лака

Исходное сырье

Битум нефтяной ухтинский	62,4
Полуфабрикат ЛУ-12 (полимеризованное льняное масло)	31,5
Ксилольная фракция*	—
Марганцевый резинат 194	6,1
	100%

Приборы: реактор;
фарфоровый стакан;
термометр;
электроплитка.

В реактор вносят 90 *г* битума, 45 *г* льняного масла и 8,6 *г* марганцевого резината. Смесь нагревают до 160—200°, после чего пускают в ход мешалку и продолжают нагрев до 240°. Затем массу нагревают до 280° и оксидируют до достижения температуры размягчения 100—105°. После этого нагрев и оксидацию прекращают и дают массе остыть. При охлаждении массы до 140° в реактор заливается 60,0 *г* растворителя (30% от количества, указанного в рецептуре). Раствор перемешивают и к лаку добавляют оставшийся растворитель в количестве 150 *г*. Массу перемешивают до полной однородности раствора, а затем производят постановку лака на тип (7 сек. по воронке НИИЛК).

Лак фильтруют через марлю.

Применяется для пропитки прокладок и обмоток электромашин и трансформаторов.

Показатели готового продукта

Вязкость	не менее 7 сек. (по воронке НИИЛ).
Цвет	черный.
Время высыхания при 100°	не более 3 час.

Выдерживает электрическое напряжение 45 *кв* на 1 *мм* толщины.

Работа № 11

Получение велосипедного битумного лака

Исходное сырье

Ухтинский лакобитум	12,78
12%-ное уплотненное льняное масло	21,31
Смола 101-М** (100%-ная)	8,53
Смесь уайт-спирита со скипидаром (75 : 25)	55,41
Сиккатив 7640***	1,97
	100%

* Ксилольная фракция (растворитель) дается в количестве 100% на основу.
** Мягкая смола на паратретичном бутилфеноле и формальдегиде.
*** Свинцово-марганцево-кобальтовый линолеат-резинат.

Приборы: реактор;
фарфоровый стакан;
термометр.

В реактор вносят лакобитум, льняное масло и смолу 101-М и реакционную массу нагревают. При 160° начинается вспенивание вследствие реакции между смолой 101-М и маслом. Вспенивание прекращается при 240°.

По окончании вспенивания температуру основы доводят до 245—250° и при этой температуре выдерживают в течение 2 час., после чего нагрев прекращают и температуру основы понижают до 170°.

В охлажденную до 170° основу при размешивании заливается половина количества смеси растворителей. После этого добавляют сиккатив, а затем оставшуюся часть растворителей.

Лак охлаждается и проверяется на вязкость (7 сек. по воронке НИИЛК).

Лак фильтруется.

Показатели готового продукта

Цвет в массе	черный.
Цвет на стекле	коричневый.
Вязкость на воронке НИИЛК	6,5—7,5 сек.
Время полного высыхания при 200°	50 мин.
Твердость пленки (по маятниковому прибору)	не менее 0,6.
Эластичность по шкале НИИЛК	3 *мм*.
Прочность на удар	40 *см*.
Водостойкость при комнатной температуре (без изменений внешнего вида)	48 час.
Бензо- или маслостойкость	1 час.

Работа № 12

Получение раствора полиэфира

Исходное сырье

Диэтиленгликоль	25,2
Глицерин	22,0
Адипиновая кислота	34,8
Фталевый ангидрид	18,0
	100%

Приборы: колба с прямым холодильником;
мешалка;
баллон с CO_2;
масляная баня;
электроплитка.

В колбу, снабженную мешалкой и прямым холодильником, вносят 126 *г* диэтиленгликоля, 110 *г* глицерина (98%-ного), 174 *г* адипиновой кислоты и 90 *г* фталевого ангидрида в указанном порядке.

Включают мешалку и обогрев, над поверхностью реакционной массы пропускают слабый ток CO_2. Температура поднимается до 200°. Около 140° нагрев замедляют вследствие энергичного выделения реакционной воды. При 200±2° реакционная масса выдерживается до кислотного числа 7—15 *мг* КОН (время выдержки примерно 5 час).

Затем полиэфир охлаждается до 50—60° и определяется его гидроксильное число.

Растворение полиэфира в циклогексаноне. В колбу, где находится полиэфир, вливают 350 *г* циклогексанона и содержимое размешивают при нормальной температуре в течение часа. Затем определяют гидроксильное число раствора и расчетным путем устанавливают количество циклогексанона, которое необходимо ввести дополнительно, чтобы получить раствор 50%-ной концентрации. Дополнительное количество циклогексанона определяется по формулам:

$$Э = \frac{350}{Г_э - Г_р}; \qquad Ц = Э - 350,$$

где Э — количество полиэфира, находящегося в колбе;
$Г_р$ — гидроксильное число раствора, находящегося в колбе;
$Г_э$ — гидроксильное число полиэфира;
Ц — дополнительное количество циклогексанона, которое нужно внести.

Раствор полиэфира фильтруют через два слоя марли с ватой.

Раствор применяется для изготовления полиуретанового лака (с толуилендиизоцианатом) и для полиуретановой грунт-эмали.

Показатели готового продукта

Внешний вид	прозрачная жидкость светло-коричневого цвета.
Кислотное число	7—15 *мг* КОН.
Гидроксильное число	280—325.
Вязкость по ВЗ-4 для раствора полиэфира в спирте при соотношении 2:1	10—30 сек.

Б. ЭМАЛИ

Работа № 1

Получение нитроэмали для мебели

Исходное сырье

Лак НЦ-015 (см. раб. №1, Лаки)		72,5
Пигменты:	титановые белила (анатаз)	13,6
	цинковые белила	6,8
	литопон	6,8
	лимонный крон	0,27
		100%

Приборы: шаровая мельница (рис. 19);
фарфоровый стакан.

Лак НЦ-015 и пигменты вводят в шаровую мельницу в соответствии с рецептурой. Пигменты перетирают в течение 48 час. до 20—25 μ по клину. Полученную эмаль разбавляют смесью растворителей до вязкости 70—100 сек. по ВЗ-4. Фильтруют через сито (1200 *отв/см²*).

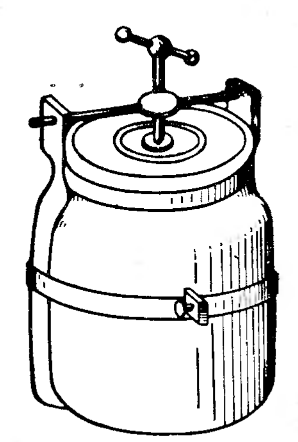


Рис. 19. Лабораторная шаровая мельница

Показатели готового продукта

Цвет	кремовый (по эталону).
Вязкость по ВЗ-4	70—100 сек.
Сухой остаток	не менее 50%.
Высыхание от пыли	не более 10 мин.
Твердость (по маятниковому прибору)	не менее 0,4.

Водостойкость. Пленка должна выдерживать действие воды в течение 30 мин. без образования пузырей и отслаивания.

Испытания по твердости и водостойкости проводятся для пленок толщиной 50—70 μ после сушки в течение 2 час. при температуре 60°.

Работа №2

*Получение нитроэмалей на СВП**

Исходное сырье

	Рецептура эмали	Состав СВП в 100 г эмали	Рецептура основы
Коллоксилин сухой (вязкость 0,5 сек.)	10,35	4,65	15,54
Смола ФМК-45Н**	6,75	—	20,2 (50%-ный раствор)
Смола 326***	2,25	—	6,74 (50%-ный раствор)
СВП	8,3	—	—
Дибутилфталат	0,67	2,03	1,02
Касторовое масло	1,8	—	2,69
Сажа	—	1,5	—
П-фенилендиамин и олеат меди	—	0,12	—
Растворители****	69,88	—	—
Бутилацетат 25	—	—	16,85
Этилацетат 25	—	—	23,51
Бутанол 10	—	—	6,74
Этиловый спирт 15	—	—	3,36
Толуол 25	—	—	3,35
	100%	8,3	100%

Рецептура эмали

Лаковая основа	66,8
Раствор СВП (25%-ный)	33,2
	100%

* Суховальцованная нитроцеллюлозно-пигментная паста.
** Невысыхающий касторовый алкид с добавкой малеинового ангидрида.
*** Продукт конденсации дифенилолпропана с формальдегидом, модифицированный канифолью.
**** Смесь нижеперечисленных растворителей обозначается индексом 647 и вводится в количестве 69,88 весовых частей.

Приборы: фарфоровый стакан с мешалкой;
колба с мешалкой;
лабораторный смеситель (рис. 20).

Для приготовления лаковой основы в колбу с мешалкой вносят растворители: 22,5 *г* толуола, 112,0 *г* бутилацетата, 112,6 *г* этилацетата, 45,0 *г* бутанола, 67,1 *г* этилового спирта. Затем при работающей мешалке постепенно вводят 103,5 *г* коллоксилина и перемешивают смесь до полного растворения его, после чего вносят 135,0 *г* смолы ФМК-45Н (50%-ный раствор), 45,0 *г* смолы 326 (50%-ный раствор), 18,0 *г* касторового масла и 6,7 *г* пластификатора дибутилфталата. Содержимое вновь перемешивают до однородности.

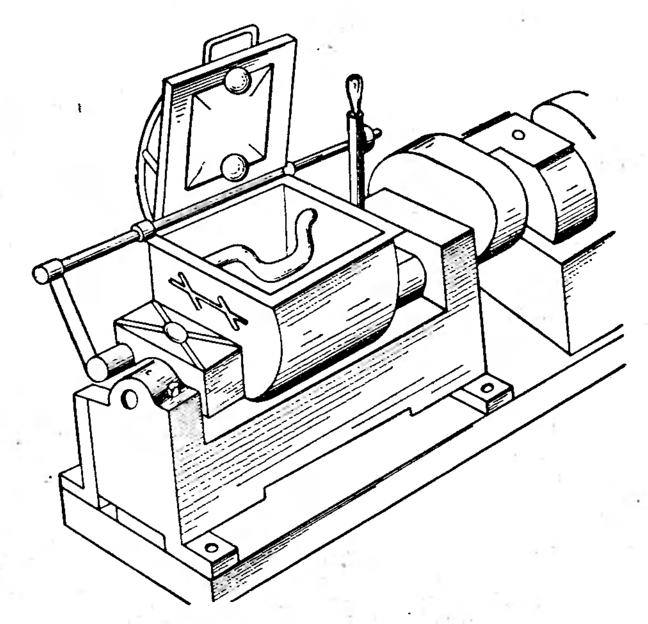


Рис. 20. Лабораторный смеситель

Одновременно с этим в лабораторный смеситель заливают растворители в соответствии с рецептурой в количестве 75% от требуемого (186,8 *г*) и затем 83,0 *г* СВП. После набухания СВП при работающей мешалке постепенно добавляют 62,2 *г* оставшегося растворителя и содержимое перемешивают до получения однородного раствора.

Затем для приготовления эмали к ранее полученному раствору лаковой основы в количестве 668,0 *г*, помещенному в фарфоровый стакан, из смесителя постепенно, в несколько приемов добавляют 332,0 *г* 25%-ного раствора СВП. Перемешивают до получения однородной суспензии.

Полученную эмаль при необходимости разбавляют растворителем 647 до вязкости по ВЗ-4 в пределах 21—25 сек., фильтруют через марлю с ватой и испытывают по содержанию сухого остатка, времени высыхания, укрывистости и физико-механическим и химическим свойствам.

Черная нитроэмаль предназначается для покрытия кузовов легковых автомашин.

Работа № 3

Получение нитроглифталевых эмалей и грунтов

Исходное сырье

Состав нелетучей части

	Для эмалей	Для грунта
Пленкообразователь коллоксилин (считая на сухой вес) . .	1,0	1,0
Смола (глифталь на касторовом масле 60%-ной жирности) . .	1,5	1,5
Пластификаторы:		
Дибутилфталат	0,375	0,275
Касторовое масло	0,375	0,275
Пигменты сухие	1,28	2,0
Тальк	0,60	—
Алюминиевая пудра . . .	0,12	—
Сиккатив № 7640	0,13	0,13

Состав сухих пигментов

	Для эмалей	Для грунта
Белила цинковые	99,68	—
Крон светло-желтый	0,25	—
Крон оранжевый	—	—
Крон цинковый	—	100
Марс	—	—
Милори	0,08	—
Охра	—	—
Окись хрома	—	—
Сажа газовая	0,04	—
		100%

Состав летучей части для эмалей и грунта

Бензол	40
Бутанол	40
Бутилацетат	20
Этилацетат	—
Этиловый спирт	—
Ацетон	—
	100%

Рецептура паст для эмалей

Белила цинковые	48,52
Крон свинцовый желтый	0,125
Милори	0,04
Сажа газовая	0,02
Тальк	22,8
Дибутилфталат	14,25

Рецептура паст для эмалей разных цветов

Компоненты	Количество в вес. %			
	синяя	красная	серая	защитная
Белила цинковые	21,5	21,5	—	48,52
Белила титановые (рутильной модификации)	—	—	48,64	—
Крон свинцовый желтый	—	17,8	—	0,12
Милори	50,0	—	0,04	0,04
Сажа газовая	—	—	0,02	0,02
Тальк	—	—	22,8	22,8
Пигмент алый	—	32,2	—	—
Дибутилфталат	14,25	14,25	14,25	14,25
Масло касторовое	14,25	14,25	14,25	14,25
	100	100	100	100

Рецептура эмалей и грунта

Компоненты	Количество в вес. %	
	для эмалей всех цветов	для грунта
Основа	79,0	80,4
Паста для эмалей	19,6	—
Дибутилфталат	—	2,0
Касторовое масло	—	2,1
Крон цинковый	—	15,0
Алюминиевая пудра	0,9	—
Сиккатив № 7640	0,5	0,5
	100	100

Рецептура основы

Бензол или толуол	30,5
Бутанол	30,5
Бутилацетат	15,3
Коллоксилин	9,5
Глифталевая смола на касторовом масле 60%-ной жирности (№ 135)	14,2
	100 %

Приборы: колба с мешалкой;
лабораторная краскотерка (рис. 21);
шаровая мельница;
фарфоровый стакан с мешалкой.

Для приготовления основы в колбу в соответствии с рецептурой помещают растворители и затем при перемешивании коллоксилин. После этого вносят глифталевую смолу, которую для ускорения технологического процесса рекомендуется предварительно подогреть до 30—40°. Внесенные компоненты перемешивают до получения однородной прозрачной массы.

Сухие пигменты и пластификаторы помещают в соответствии с рецептурой в лабораторный смеситель (рис. 20) и перемешивают до получения

однородной пасты. Затем пигментную пасту переносят на вальцы краскотерочной машины и перетирают до получения требуемой степени перетира. Для придания цвета в соответствии с эталоном добавляют однопигментные пасты, приготовленные на тех же пластификаторах.

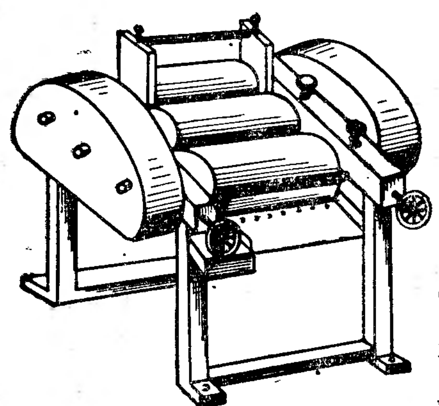


Рис. 21. Лабораторная краскотерка

Эмаль изготовляется в фарфоровом стакане, куда в соответствии с полуфабрикатной рецептурой вносят основу, пасту, алюминиевую пудру и сиккатив. Перемешивают до равномерного распределения пасты в основе, что контролируется по чистоте пленки, нанесенной на стеклянную пластинку.

Эмаль фильтруется через металлическую сетку (1600 *отв/см²*) и проверяется по вязкости, времени высыхания, степени перетира, физико-механическим и химическим свойствам пленки.

Грунт изготовляется в шаровой мельнице, куда согласно рецептуре помещается основа, цинковый крон и пластфикаторы. Перетирание пигмента производится в течение 48 час. По достижении удовлетворительного результата определяют вязкость грунта.

Фильтруется грунт через металлическую сетку (1600 *отв/см²*) и затем испытывается по тем же показателям, что и эмали.

Работа №4

Получение перхлорвиниловой эмали

Исходное сырье

Рецептура основы

Бутилацетат	9,1
Ацетон	19,8
Толуол	47,1
Смола СПС*	13,6
Смола №135 (считая на сухую)	6,3
Совол	4,1
	100%

Рецептура эмалей

	Голубая	Салатная	Красная	Беж
Основа	88,03	88,03	88,03	89,07
Двуокись титана	11,37	10,67	3,59	5,99
Монострaль	0,6	0,1	—	—
Крон свинцовый желтый	—	1,2	2,99	5,18
Пигмент алый	—	—	5,39	—
Редоксайд	—	—	—	0,83
	100%	100%	100%	100%

* Сухая перхлорвиниловая смола.

Приборы: лабораторная мешалка;
шаровая мельница.

Все компоненты — 9,1 *г* бутилацетата, 19,8 *г* ацетона, 47,1 *г* толуола, 13,6 *г* смолы СПС, 6,3 *г* смолы №135, 4,1 *г* совола—растворяются в мешалке при температуре 50—60° в течение 2 час.

Вязкость готовой основы по ВЗ-4 должна быть в пределах 25—75 сек. Основа очищается фильтрованием через несколько слоев марли.

Изготовление эмали производится в шаровой мельнице, в которую вносят согласно рецептуре основу эмали и пигменты. Содержимое шаровой мельницы перетирается до получения однородной массы. Эмаль фильтруется через несколько слоев марли.

Показатели готового продукта

Вязкость эмали по вискозиметру ВЗ-4 при 18 — 20°	25—75 сек.
Сухой остаток	не менее 27%.
Практическое высыхание при 18—23°	не более 2 час.
Прочность пленки на изгиб	не более 1 *мм*.
Твердость (по маятниковому прибору М-3)	не менее 0,28.

Адгезия: по методу решетки не должно отслаиваться более одного квадрата.

Работа №5

Получение эмалей на сополимере СВХ-40

Исходное сырье

	Состав основы	Состав летучей части	Матовая эмаль	Глубоко-матовая эмаль
Сополимер винилхлорида с винилиденхлоридом СВХ-40	1,0		96,15	88,5
Тальк	—		—	6,19
Сажа газовая	0,2		3,85	5,31
Бутилацетат	—	12,0	—	—
Ацетон	—	26,0	—	—
Толуол	—	62,0	—	—
		100%	100%	100%

Приборы: колба с мешалкой и обратным холодильником;
термометр;
водяная баня;
шаровая мельница.

Для изготовления основы смолы СВХ-40 в колбу вносят растворители: 96 *г* бутилацетата, 208 *г* ацетона, 496 *г* толуола, а затем при работающей мешалке добавляют 20 *г* смолы СВХ-40 (нестабилизированной). Растворяют при температуре 50—60° не менее 2 час. до однородности раствора.

Затем в шаровую мельницу отвешивают 96,71 *г* полученной основы СВХ-40 и 3,29 *г* газовой сажи. Смесь перетирают не менее 48 час. до получения однородной массы. Эмаль фильтруется через несколько слоев марли.

Показатели готового продукта

Цвет и внешний вид	по эталону.
Вязкость по ВЗ-4 при 20°	25—75 сек.
Сухой остаток	не менее 23%.
Время высыхания при 18—23°	не более 2 час.
Эластичность по шкале НИИЛК	не более 1 *мм*.
Твердость пленки (по маятниковому прибору)	не менее 0,28.

Работа №6

Получение эмали на сополимере винилхлорида с винилацетатом

Исходное сырье

Сополимер А-15-0*	15,0
Сурик железный	13,7
Крон цинковый малярный	4,5
Белила цинковые	2,3
Бутилацетат нормальный технический	7,5
Ацетон технический	18,3
Толуол технический	38,7
	100%

Приборы: шаровая мельница.

Для получения антикоррозийной эмали в шаровую мельницу помещают 30 *г* сополимера А-15-0 в тройной смеси растворителей (15 *г* бутилацетата, 32 *г* ацетона и 77, 4 *г* толуола) и смесь пигментов (по рецептуре). Затем ведут перетирание до необходимой дисперсности.

Эмаль предназначается для антикоррозийного покрытия загрунтованных поливинилбутиральной фосфатирующей грунтовкой поверхностей стали и дюралюминия.

Показатели готового продукта

Цвет покрытия	красно-коричневый.
Вязкость по ВЗ-4 при 18—20°	не выше 50 сек.
Сухой остаток	не ниже 35%.
Практическое высыхание при температуре 18—20°	1 час.
Пленка эмали	полуматовая, ровная, чистая.

Примечание. Перед нанесением эмаль разводится до рабочей вязкости 22—25 сек. по ВЗ-4 толуолом, сольвентом или разжижителем Р-4.

Работа № 7

Получение эмульсионной краски на основе бутадиен-стирольного латекса

Исходное сырье

Латекс СКС-60 или СКС-65	25,1
Цинковые белила	37,65
Альгинат натрия	1,26
Гексаметафосфат	0,05
Терпинеол	0,1
Пентахлорфенолят натрия	0,12
Триэтаноламин	0,25
Вода	35,47
	100%

* Сополимер винилхлорида с винилацетатом (частично омыленный).

Рецептура пигментной дисперсии

Двуокись титана	74,2
10%-ный раствор альгината натрия	24,8
20%-ный раствор гексаметафосфата	0,5
Триэтаноламин	0,5
	100%

Рецептура 10%-ного раствора альгината натрия

Альгинат натрия	10
Пентахлорфенолят натрия	1
Вода	89
	100%

Рецептура 20%-ного раствора гексаметафосфата натрия

Гексаметафосфат натрия	20
Вода	80
	100%

Приборы: фарфоровый стакан;
лабораторный смеситель;
лабораторная краскотерочная машина.

В фарфоровый стакан заливают воду и при работающей мешалке добавляют по весу альгинат натрия для приготовления 10%-ного раствора. Размешивают до полного растворения альгината натрия, затем добавляют пентахлорфенолят натрия и продолжают размешивание до получения однородной массы.

Одновременно в колбе получают водный раствор гексаметафосфата натрия.

Готовый раствор фильтруют через марлю с ватой.

Для приготовления пигментной дисперсии в лабораторный смеситель вводят раствор альгината натрия, добавляют приготовленный раствор гексаметафосфата натрия, триэтаноламин, а затем постепенно добавляют пигменты. Полученную смесь перетирают на лабораторной краскотерочной машине, пропуская пигментную дисперсию через краскотерку 3—4 раза.

Для приготовления эмульсионной краски в фарфоровый стакан вносят латекс и к нему постепенно при размешивании добавляют пигментную дисперсию в три приема. После тщательного перемешивания к краске добавляют терпинеол и снова хорошо размешивают.

Водоэмульсионные краски на основе латекса СКС-60 предназначаются для окраски штукатурки, дерева, картона, обоев кистью, валиком, пульверизатором.

Показатели готового продукта

Сухой остаток	50—66%.
Вязкость по ВЗ-3 при 18—20°	не менее 30—40 сек.
Время высыхания:	
от пыли	1 час.
практическое	72 час.

Водостойкость. Пленка краски, нанесенная на деревянную пластинку размером 5×10 *см* в два слоя (по поверхностям и по торцам) и высушенная в течение 72 час. при температуре 18—20°, должна после пребывания в воде в течение 30 мин. и последующего высушивания на воздухе в течение 1 час. сохранять первоначальный вид (допускается легкое посветление и легкая потеря глянца).

Эластичность (после 72-часового высыхания на воздухе при температуре 18—20°) 1 *мм*.

Работа № 8

Получение эмали на хлорсульфированном полиэтилене

Исходное сырье

Хлорсульфированный полиэтилен (хайполон)	9,6
Алюминиевая пудра*	4,7
Ксилол	85,7
	100%

Приборы: колба с мешалкой;
фарфоровый стакан.

Хлорсульфированный полиэтилен (приготовление основы для эмали) растворяют в колбе, снабженной мешалкой. Вначале в колбу согласно рецептуре вносят ксилол, а затем при работающей мешалке хлорсульфированный полиэтилен. Перемешивание ведут до полного растворения хлорсульфированного полиэтилена.

Когда основа будет удовлетворять требованиям прозрачности, вязкости и содержанию сухого остатка, перемешивание прекращают.

Для приготовления эмали в фарфоровый стакан вводят раствор хлорсульфированного полиэтилена, добавляют алюминиевую пудру в количестве 5% от основы и перемешивают при температуре 18—20° до получения однородной массы.

Показатели готового продукта

Цвет	серебристый.
Содержание сухого остатка	не менее 10%.
Твердость пленки	не менее 0,2.
Прочность пленки на удар	50 *кг/см*.
Эластичность пленки	не более 1 *мм*.
Адгезия пленки (по методу решетки)	удовлетворительная.

* Алюминиевая пудра дается в количестве 5% на 100 весовых частей основы.

Работа № 9

Получение эмалей на основе сополимеров винилхлорида с винилбутиловым эфиром, а также сополимеров с метилакрилатом

Исходное сырье

Рецептура эмалей

	Зеленой		Голубой	
Сополимер СХБ-70*	20	—	20	—
Сополимер СХБМ-10**	—	20	—	20
Смола алкидно-акриловая (сухая)	5	4	5	4
Пластификатор ВСФ	3	2	3	2
Эпоксидная смола Э-30	1	1	1	1
Растворители: ксилол (90%) ацетон (10%)	48	50	48	50
Цинковые белила	2	2	13,6	13,6
Литопон	2	2	4,4	4,3
Тальк	3	3	4,2	4,3
Монострадь	1,3	1,3	0,8	0,8
Крон свинцовый желтый	2,7	2,7	—	—
Крон свинцовый лимонный	12,0	12,0	—	—
	100%	100%	100%	100%

Состав пигментной части

	Зеленой СХБ и СХБМ	Голубой СХБ и СХБМ
Цинковые белила	8,35	61,0
Литопон	8,35	18,3
Тальк	12,70	17,5
Крон свинцовый желтый	11,6	—
Крон свинцовый лимонный	54,0	—
Монострадь	5,0	3,2
	100%	100%

Приборы: лабораторный смеситель;
лабораторная краскотерка;
колба с мешалкой;
фарфоровый стакан с мешалкой.

Пигменты в соответствии с рецептурой засыпаются в лабораторный смеситель, затем туда заливается пластификатор ВСФ (эфиры высших спиртов и фталевого ангидрида) в смеси с алкидно-акриловой смолой, которую предварительно нужно разогреть. Перемешивание продолжается до получения однородной массы.

Красочные пасты перетираются на лабораторной краскотерке несколько раз до степени перетира не более 25 по клину.

* Сополимер винилхлорида с винилбутиловым эфиром.
** Сополимер винилхлорида с винилбутиловым эфиром и метилакрилатом.

Затем в колбу в соответствии с рецептурой засыпают сополимеры (СХБ или СХБМ), заливают растворитель — ксилол; масса подогревается и перемешивается до получения однородного лакового раствора без комков и нерастворившихся частиц. Если в сополимерах будут какие-либо загрязнения или инородные частицы, лаковую основу следует профильтровать через мелкую сетку или через несколько слоев марли.

Для получения эмали в фарфоровый стакан помещают красочную пасту соответствующего цвета и постепенно при вращающейся мешалке заливают лаковую основу и стабилизатор (смола Э-30).

В соответствии с оттенком эталона эмаль подгоняется к нему путем добавления соответствующих растертых паст и разбавляется смесью ксилола до требуемой вязкости.

Эмаль фильтруют через мелкую сетку и несколько слоев марли.

Шпатлевка СХБШ* и эмаль СХБ и СХБМ готовятся в шаровой мельнице, куда по рецептуре вносят все компоненты и добавляют 10% ксилола с ацетоном. В процессе перетирания шпатлевка проверяется путем нанесения ее шпателем на деревянную пластинку с последующей шлифовкой высохшего слоя шкуркой № 0.

Показатели готового продукта

	Эмаль	Грунт
Содержание сухого остатка	27%	33%
Степень перетира	30	50
Время высыхания	3 час.	3 час.
Эластичность	1 *мм*	1 *мм*
Прочность пленки на удар	50 *кг/см*	50 *кг/см*

Работа № 10

Получение алкидно-мочевинных эмалей для малолитражных автомашин

Исходное сырье

Рецептура эмалей

	Серая	Беж	Зеленая
Смола ФК-42** или ФК-50*** (50%-ный раствор в уайт-спирите)	56,24	57,39	57,87
Смола мочевино-формальдегидная (50%-ный раствор в бутаноле)	25,56	25,57	25,6
Паста двуокиси титана (рутильной формы)	17,0	11,25	3,83
Паста крона желтого	—	0,06	—
Паста сажи газовой	1,2	0,08	1,26
Паста красного железоокисного пигмента	—	0,2	—
Паста желтого железоокисного пигмента	—	54,5	—
Паста милори	—	—	0,73
Паста окиси хрома	—	—	10,71

---

* Шпатлевка на основе сополимера винилхлорида с винилбутиловым эфиром.

** Тощий высыхающий алкид, модифицированный дегидратированным касторовым маслом с добавлением канифоли.

*** Высыхающий алкид средней жирности, модифицированный дегидратированным касторовым маслом.

Приборы: лабораторная краскотерка;
фарфоровый стакан.

Вначале приготовляют пасту из алкидного лака ФК-50 (77 *г*) со смесью пигментов (двуокись титана —102 *г*, сажа —3,0 *г*). Полученную смесь перетирают на краскотерке до получения требуемой степени дисперсности.

Затем для изготовления эмали в фарфоровый стакан согласно рецептуре вносят 562 *г* смолы ФК-42 и 182 *г* пасты краски и перемешивают до получения однородной консистенции.

Эмаль фильтруют через сетку или марлю с ватой.

Показатели готового продукта

Время высыхания эмалей при 110—120°	не более 1 час.
Рабочая вязкость по ВЗ-4	24—26 сек.
Твердость (по маятниковому прибору)	не менее 0,5.
Эластичность по шкале НИИЛК	3 *мм*.
Прочность на удар	40 *кг/см*.

Работа № 11

Производство алкидно-стирольной эмали для окраски узлов автомашин

Исходное сырье

	Серая	Красно-коричневая
Лак МС-25* (считая на сухое)	30,0	30,0
Литопон	9,7	—
Сажа газовая	0,3	—
Красный железоокисный пигмент	—	1,5
Сурик железный	—	8,5
Ксилол	59,5	59,5
Циклогексаноноксим	0,5	0,5
	100%	100%

Сиккатив № 63 прибавляется в количестве 1,5—2% к эмали в виде 20%-ного раствора.

Приборы: колба с мешалкой;
шаровая мельница.

В колбу с мешалкой вносят 45 *г* ксилола и 5 *г* циклогексаноноксима. Растворение ведется при перемешивании до получения однородного раствора. Раствор отфильтровывают через слой марли с ватой.

Приготовление эмали производится в шаровой мельнице.

Для приготовления серой эмали в нее вносят: 400 *г* лака МС-25 (сухой остаток 40%), 97 *г* литопона, 3 *г* газовой сажи, 50 *г* 10%-ного раствора циклогексаноноксима.

Для изготовления красно-коричневой эмали в шаровую мельницу вносят:

---

* Алкидно-стирольный лак.

400 *г* лака МС-25 (сухой остаток 40%),
15 *г* красного железоокисного пигмента,
85 *г* железного сурика,
50 *г* 10%-ного раствора циклогексаноноксима.

После достижения определенной степени перетира (по клину не более 20) в шаровую мельницу вносят остальные 350 *г* лака МС-25. Затем проверяется вязкость эмали и вводится 100 *г* ксилола. Вязкость эмали должна быть не ниже 35 сек. (Если эмаль имеет низкую вязкость, ксилол вносят неполностью.)

Эмали предназначаются для окраски деталей, узлов шасси и других частей автомобиля. Эмаль наносят на металл по загрунтованной поверхности пульверизацией в один слой.

Показатели готового продукта

Вязкость по ВЗ-4 при 18—23°	не менее 35 сек.
Рабочая вязкость	30 сек.
(До рабочей вязкости эмаль разбавляется ксилолом.)	
Время полного высыхания при 18—23°	30 мин.
Укрывистость по шахматной доске в пересчете на сухое вещество	не более 40 *г/м²*.
Эластичность по прибору ШГ	5 *мм*.

Адгезия: пленка эмали, нанесенная на металл, не должна сниматься лоскутом.

Адгезия пленки к металлу (кузовная сталь) определяется следующим образом. Острым ножом делают надрез по двум пересекающимся направлениям под углом 45°. В точке пересечения линий надреза ножом поднимают небольшой участок пленки и стремятся отделить пленку эмали от грунта. Адгезия считается удовлетворительной, если пленка эмали не снимается, а обрывается.

Работа № 12

Получение алкидно-стирольной эмали для окраски станков

Исходное сырье

Алкидно-стирольный лак 395-1 (57%-ный)	73,1
Цинковые белила	16,2
Литопон	5,3
Сажа	0,1
Полуфабрикат № 1	5,3
	100%

Приборы: шаровая мельница;
фарфоровый стакан.

В шаровую мельницу помещают 73,1 *г* алкидно-стирольного лака, 16,2 *г* цинковых белил, 5,3 *г* литопона, 0,1 *г* сажи и 5,3 *г* полуфабриката № 1. Смесь перетирают 72 час. до получения дисперсности 20 μ. Затем эмаль разбавляют ксилолом до требуемой вязкости и фильтруют в фарфоровый стакан.

Серая алкидно-стирольная эмаль предназначается для окраски станков и машинного оборудования.

Показатели готового продукта

Цвет	серый (по эталону).
Рабочая вязкость по ВЗ-4 при 20°	не менее 40 сек.
Время высыхания при 18—20°	
от пыли	не более 1 час.
практически	не более 3 час.
Эластичность по шкале НИИЛК (через 24 час.)	не менее 5 *мм*.
Твердость однослойного покрытия (через 24 час. при толщине около 20 μ)	не менее 0,2.

Работа № 13

Получение алкидно-фенольной эмали

Исходное сырье

Феноло-формальдегидная смола, модифицированная тунговым маслом типа № 241* (конц. 100%)	18,8
Алкидная смола № 135 (100%-ная)	5,8
Крон светло-желтый	11,94
Милори	0,3
Сажа газовая	0,06
Тальк	12,3
Ксилол	50,8
	100%

Приборы: шаровая мельница;
фарфоровый стакан.

В шаровую мельницу с фарфоровыми или железными шарами согласно рецептуре вносят раствор смолы № 241 и № 135, пигменты и тальк. Перетирание продолжают не менее 72 час. до получения эмали требуемого качества (по клину 35—40). Затем добавляют ксилол и перемешивают еще 2 час.

Для получения эмали нужного цвета к ней добавляют однопигментные пасты (крон светло-желтый, милори, сажу), перетертые на краскотерочной машине с алкидной смолой № 135 в соотношении 1 часть пигмента и 2 части смолы № 135 (50%-ный раствор).

Эмаль фильтруется через два слоя марли с ватой в фарфоровый стакан.

Показатели готового продукта

Вязкость по ВЗ-4	20—30 сек.
Время высыхания (при 170—180°) . . .	20 мин.
Эластичность	1 *мм*.
Твердость	0,5.
Прочность на удар	50 *кг/см*.

* Феноло-формальдегидный бутанолизированный конденсат, модифицированный тунговым маслом.

Работа № 14

Получение алкидно-крезольной эмали

Исходное сырье

Крезоло-формальдегидная смола типа № 308 (100%-ная)	18,82
Алкид № 135 (100%-ный)	5,76
Крон свинцовый	12,29
Тальк	12,29
Ксилол каменноугольный	50,84
	100%

Приборы: шаровая мельница;
фарфоровый стакан с мешалкой.

Эмаль изготовляют в шаровой мельнице с фарфоровыми шарами.

Вначале в нее вносят 12,29 *г* свинцового крона и 12,29 *г* талька; затем 18,82 *г* смолы № 308, 5,76 *г* алкида № 135 и 50,89 *г* растворителя (ксилола.)

Перетирание красочной суспензии продолжается не менее 48 час. По истечении этого срока берется проба для проверки качества перетира. Степень перетира по клину должна быть 30—40. В случае неудовлетворительного качества перетира суспензию перетирают до получения требуемых результатов. Повторные пробы отбираются не реже чем через 8 час.

После достижения требуемой степени перетира эмаль переносится в фарфоровый стакан с мешалкой и производится колеровка эмали по эталону. Колеровочные пасты милори и сажи, вносимые со смолами, предварительно перетираются в маленьких фарфоровых шаровых мельницах.

Постановка эмали на тип осуществляется добавлением ксилола, при этом вязкость эмали должна быть в пределах 18—22 сек. (при 20° по ВЗ-4). Эмаль очищается через фильтр из марли или марли с ватой.

Эмаль применяется для защиты металла от коррозии.

Показатели готового продукта

Внешний вид	матовая пленка защитного цвета.
Вязкость по ВЗ-4 при 18—20°	не ниже 18 сек.
Время высыхания пленки при 175—180°	не более 20 мин.

Работа № 15

Получение меламино-мочевинной эмали

Исходное сырье

Двуокись титана	11,5
Цинковые белила	2,93
Мочевино-формальдегидная смола	24,58
Меламино-формальдегидная смола	24.57
Резиловая смола № 90	16,77
Смола № 135	19,65
Ксилол+бутанол (1 : 1)	—
	100%

Приборы: шаровая мельница;
фарфоровый стакан.

В шаровую мельницу помещают пигменты: 3,38 *г* двуокиси титана и 73 *г* цинковых белил, а затем порцию мочевино-формальдегидной смолы в количестве 525 *г*.

После этого мельницу пускают в ход и перетирают пигменты в течение 24 час. По достижении требуемого качества перетира в мельницу вносят еще 9 *г* мочевино-формальдегидной смолы. Содержимое шаровой мельницы перемешивают в течение часа и переносят в фарфоровый стакан.

В стакан добавляют также 614 *г* меламино-формальдегидной смолы, 490 *г* алкидной смолы № 135 и 368 *г* резиловой смолы № 90.

Затем эмаль в стакане перемешивается не меньше часа до полной однородности. Требуемая вязкость эмали достигается добавлением растворителей—ксилола, бутанола (1 : 1).

Показатели готового продукта

Вязкость по ВЗ-4 при 20°	не менее 35 сек.
Время высыхания при 100°	не более 1 час.

Работа № 16

Получение алкидно-эпоксидно-уретановой эмали

Исходное сырье

Алкидно-эпоксидная смола Э-30 (45%-ный раствор в ксилоле)	71,0
Двуокись титана ТР	24,3
Крон свинцовый желтый	1,0
Сажа газовая	0,16
Пигмент голубой фталоцианиновый	0,16
Ксилол	3,38
Уретан Д-ГУ* (70%-ный раствор в циклогексаноне)	—
	100%

Приборы: шаровая мельница.

В шаровую мельницу согласно рецептуре вносят половину эпоксидной смолы Э-30 и пигмент. Перетирание ведется около 72 час., после чего берется проба для определения степени перетира. В случае получения удовлетворительных результатов добавляют вторую половину смолы и ксилол и продолжают перемешивание в течение часа. Затем проверяют сухой остаток и вязкость.

Для подгонки эмали по цвету в мельницу добавляют небольшое количество колеровочных паст. Требуемая вязкость эмали достигается введением ксилола. Эмаль фильтруют через марлю с ватой.

Эмаль предназначается для окраски изделий, эксплуатируемых в условиях тропического климата.

Эмаль смешивается с уретаном Д-ГУ непосредственно перед употреблением. На 100 весовых частей эмали добавляется 18 весовых частей 70%-ного раствора уретана Д-ГУ в циклогексаноне. При этом эмаль, смешанная с уретаном, должна быть использована в течение 5—6 час.

Эмаль разбавляется смесью ксилола и бутилацетата (1 : 1).

---

* Продукт взаимодействия толуилендиизоцианата с диэтиленгликолем.

Показатели готового продукта

Вязкость по ВЗ-4 при 18—20°	30—70 сек.
Рабочая вязкость	18—20 сек.
Степень перетира по клину . .	не более 20.
Время полного высыхания при 18—23°	не более 9 час.
Твердость через 24 час. после нанесения при 18—23° и толщине слоя 20 μ	не менее 0,3.
Эластичность по ШГ	1 *мм*.

Работа № 17

Получение эпоксидной эмали

Исходное сырье

Рецептура нелетучей части

Наименование компонентов	Типы эмали		
	серая полуглянцевая	черная полуглянцевая	черная полуматовая
Эпоксидный лак ЭП-074* (считая на сухое вещество)	1,0	1,0	1,0
Пигменты сухие:			
двуокись титана рутильной модификации	0,473	—	—
крон светло-желтый	0,021	—	—
сажа газовая	0,003	0,188	0,188
монострaль голубой	0,0035	—	—
окись хрома	—	0,175	—
тальк	—	—	0,125

Рецептура эмалей в полуфабрикатах

Эпоксидный лак ЭП-074 . . .	83,3	88,88
Двуокись титана	15,8	—
Крон светло-желтый	0,7	—
Сажа газовая	0,1	6,67
Монострaль	0,1	—
Окись хрома	—	4,45
Тальк	—	—
	100%	100%

Рецептура лака

Смола Э-49 (эпоксидная)	25
Меламино-формальдегидная смола К-421-02П (считая на сухое вещество) . . .	5
Полиэфир № 24** (считая на сухое вещество)	10
Этилцеллозольв	18
Ацетон	18
Ксилол	24
	100%

* Высокомолекулярная эпоксидная смола с добавлением себацинового полиэфира и меламино-формальдегидной смолы.

** Этиленгликоль глицеринового эфира себациновой кислоты.

Приборы: шаровая мельница;
фарфоровый стакан.

В шаровую мельницу согласно рецептуре вносят пигменты и эпоксидный лак. Перетирание продолжается не менее 72 час. до получения эмали гребуемого качества. Для постановки на тип по вязкости эмаль разбавляется летучими компонентами в соответствии с рецептурой летучей части лака. По цвету постановка на тип достигается добавлением колеровочных паст, приготовленных из эпоксидного лака (73%) и соответствующего пигмента (27%).

По достижении требуемой вязкости эмаль фильтруется через два слоя марли с ватой в фарфоровый стакан.

Эмаль предназначается для окраски приборов, используемых в условиях тропического климата.

Показатели готового продукта

Цвет и внешний вид	не нормируется.
Вязкость по ВЗ-4	30—60 сек.
Степень перетира	не более 25 μ.
Содержание сухого остатка	не менее 45%.
Время высыхания при температуре 150° .	1 час.

Работа № 18

Получение эмали на основе эпоксиэфира

Исходное сырье

Эпоксиэфир	35,62
Двуокись титана (рутил марки ТР) . . .	27,0
Крон свинцовый желтый	1,2
Пигмент фтало-цианиновый голубой . . .	0,15
Сажа газовая	0,14
Этилцеллозольв	11,76
Ксилол	24,13
	100%

Приборы: шаровая мельница;
фарфоровый стакан.

В шаровую мельницу согласно рецептуре вносят 50% эпоксиэфира и пигменты (полностью). Перетирание пигментной суспензии ведется около 72 час., после чего берется проба для проверки качества перетира. В случае получения удовлетворительных результатов добавляют вторую половину эпоксиэфира и растворитель. Перемешивание продолжают в течение 2—3 час., затем проверяют сухой остаток и вязкость и ставят на тип.

Для получения эмали нужного цвета в мельницу добавляют колеровочные пасты, приготовленные на эпоксиэфире и соответствующем пигменте. До требуемого сухого остатка и вязкости эмаль разбавляется смесью ксилола и этилцеллозольва.

Эмаль фильтруется через четыре слоя марли.

Показатели готового продукта

Степень перетира	не более 25μ.
Содержание сухого остатка . .	50%.
Высыхание (при 70°)	2 час.
Твердость	0,5.
Эластичность	3 *мм.*
Прочность на удар	40 *кг/см.*

Работа № 19

Получение эпоксидно-нитроцеллюлозных эмалей

Исходное сырье

	Серая	Желтая	Зеленая	Синяя
Алкидно-эпоксидная смола (45%-ная) (см. раб. № 22) .	73,4	67,0	67,5	60,6
Дибутилфталат	—	2,9	2,0	2,6
Крон желтый свинцовый . . .	0,82	30,1	15,4	—
Цинковые белила	—	—	14,2	34,5
Милори	—	—	0,9	2,3
Двуокись титана (рутильная) .	19,9	—	—	—
Тальк	5,54	—	—	—
Монostраль	0,13	—	—	—
Сажа газовая	0,21	—	—	—
	100%	100%	100%	100%

Приборы: колба с мешалкой;
шаровая мельница;
фарфоровый стакан, снабженный мешалкой и крышкой.

В колбу заливают 270 *г* толуола, 180 *г* этилацетата, 45 *г* ацетона, 45 *г* бутанола, 360 *г* бутилацетата и вводят 100 *г* коллоксилина. Массу размешивают до получения однородного раствора.

Затем в шаровую мельницу вносят 670 *г* раствора смолы (45%-ной), 301 *г* цинковых белил, 29 *г* дибутилфталата. Перетирают пигментную суспензию около 72 час. В процессе перетирания пасту проверяют по цвету и колеру.

624 *г* перетертой пигментной пасты сливается из шаровой мельницы в закрывающийся фарфоровый стакан и к ней добавляют 10%-ный раствор коллоксилина (376 *г*), после чего смесь перемешивают до получения однородной массы. Для постановки эмали на тип ее разбавляют смесью растворителей согласно рецептуре летучей части до вязкости 40—60 сек. по ВЗ-4 при 20°. Эмаль фильтруется.

Работа № 20

Получение термостойких кремнийорганических эмалей

Исходное сырье

	КО-84 белая	КО-84 красная
Кремнийорганический лак К-55*	38,6	48,8
Смола БМК-5	47,6	43,0
Двуокись титана	13,8	—
Бутилацетат	—	—
Толуол	—	—
Бутанол	—	—
Спирт этиловый ректификат	—	—
Кадмий красный	—	8,2
	100%	100%

Состав 10%-ного раствора смолы БМК-5

Смола БМК-5 (считая на сухую)	10,0
Бутилацетат	45,0
Спирт ректификат	9,0
Бутанол	18,0
Толуол	18,0
	100%

Приборы: колба с мешалкой и обратным холодильником;
термометр;
электроплитка;
шаровая мельница.

В колбу заливают бутилацетат, бутанол, толуол, спирт этиловый и при работающей мешалке по весу вводят смолу БМК-5. Массу размешивают при температуре 60° до получения однородного раствора, не содержащего комочков нерастворившейся смолы.

После полного растворения смолы проверяется вязкость раствора, а затем раствор фильтруется через слой ваты с марлей.

Пигментную пасту перетирают в фарфоровой шаровой мельнице с фарфоровыми шарами. Вначале вносят лак К-55, затем соответствующий пигмент.

Перетирание производится не менее 24 час. до степени перетира по клину 20—25.

Затем для приготовления эмалей в шаровую мельницу с пигментной пастой добавляют раствор смолы БМК-5. Перемешивание ведут до получения однородной массы.

Эмали фильтруются через слой марли с ватой.

Эмали предназначаются для окраски с помощью пульверизатора стальных и дюралюминиевых поверхностей, длительное время эксплуатируемых при нагреве 300—350°.

* Полиметилфенилсилоксановая смола.

Показатели готового продукта

Цвет по эталону	
красной эмали	18—19.
белой эмали	803—805.
Вязкость эмали (по ВЗ-4 при 18—20°)	16—30 сек.
Рабочая вязкость	12 сек.
Сухой остаток эмали:	
красной	не менее 36,9%.
белой	не менее 38,1%.
Время высыхания эмали при 18—23°	не более 3 час.
Эластичность по шкале гибкости	не более 3 *мм*.
Твердость пленки (по маятниковому прибору)	не менее 0,5.
Термостойкость. Высушенная пленка эмали после выдерживания в термостате при температуре 300° в течение 5 час. должна иметь прочность на удар (по прибору У-1)	не менее 50 *кг/см*.

Водостойкость. Пленка эмали после выдерживания в воде в течение 24 час. должна восстанавливать внешний вид через 2 час.

Работа № 21

Получение глифталевых эмалей для сельскохозяйственных машин

Исходное сырье

	Зеленая	Голубая	Фисташковая	Черная
Лак глифталевый (сухой остаток 52±2%)	65,0	60,24	60,23	87,8
Цинковые белила	12,4	28,9	28,0	3,45
Литопон	4,0	9,66	9,44	1,15
Крон свинцовый желтый	17,6	—	—	—
Крон свинцовый лимонный	—	—	2,0	—
Лазурь	1,0	1,2	0,3	—
Сажа нефтяная	—	—	0,03	7,6
Сиккатив (не более 8% от количества лака)	—	—	—	—
Растворители (ксилол, уайт-спирит, сольвент)	—	—	—	—
	100%	100%	100%	100%

Приборы: лабораторная краскотерка;
фарфоровая чашка;
фарфоровый стакан;
шпатель.

Сухие пигменты перемешиваются с небольшим количеством лака в фарфоровой чашке до получения однородной массы. Затем пигментную пасту переносят на вальцы краскотерочной машины и перетирают до получения удовлетворительной степени перетира (25 по клину).

Краску разбавляют оставшимся лаком и добавляют сиккатив. Перемешивание ведут до равномерного распределения краски в лаке, что контролируется по чистоте пленки лака, налитого на стеклянную пластинку.

Эмаль проверяется по вязкости и в случае несоответствия разбавляется ксилолом (или уайт-спиритом, или сольвентом).

Эмаль фильтруется через многослойный фильтр из марли с ватой в фарфоровый стакан.

Эмали предназначаются для окраски сельскохозяйственных машин.

Показатели готового продукта

Вязкость при температуре 18—20° по ВЗ-4:	
для черной эмали	не менее 23 сек;
для всех остальных	не менее 32 сек.
Время практического высыхания при температуре 80°:	
для черной эмали	4 часа;
для остальных	1,5 часа.
Эластичность по шкале гибкости	не более 1 *мм*.
Прочность пленки на удар	50 *кг/см*.

Работа № 22

Получение пентафталевых эмалей

Исходное сырье

	Белая	Голубая	Красная	Светло-зеленая
Лак пентафталевый (52±2%-ный)	49,7	63,7	85,3	72,6
Цинковые белила	25,1	33,7	—	8,3
Двуокись титана	25,2	—	—	—
Лазурь	—	2,6	—	—
Пигмент алый	—	—	14,7	—
Крон свинцовый лимонный	—	—	—	17,4
Монострaль	—	—	—	1,7
Сиккатив (не более 10% от количества лака)	—	—	—	—
Растворитель (не более 20%)	—	—	—	—
	100%	100%	100%	100%

Приборы: лабораторная краскотерка;
фарфоровая чашка;
фарфоровый стакан;
шпатель.

Сухие пигменты перемешиваются с небольшим количеством лака в фарфоровой чашке до получения однородной пасты. Затем пигментная паста перетирается на краскотерочной машине до получения нужной дисперсности (20—25μ). Краску разбавляют оставшимся лаком и добавляют сиккатив. Перемешивание ведут до равномерного распределения краски в лаке, что контролируется по чистоте пленки лака, налитого на стеклянную пластинку. Эмаль проверяется по вязкости и в случае несоответствия разбавляется ксилолом (или уайт-спиритом, или сольвентом).

Фильтруется через фильтр из марли с ватой.

Эмали предназначаются для окраски металлических поверхностей, подвергающихся атмосферным воздействиям.

Показатели готового продукта

Вязкость эмалей при 18—20° по ВЗ-4	60 сек.
Время практического высыхания при 18—22°	48 час.
Эластичность по шкале гибкости	1 *мм.*
Твердость пленки	0,2.
Прочность на удар	40 *кг/см.*

Работа № 23

Получение акриловой эмали

Исходное сырье

Смола БМК-5 (80%-ная)	11,4
Меламино-формальдегидная смола (50%-ный раствор)	3,8
Титановые белила	15,2
Бутилацетат	50
Толуол	20
Бутанол	20
Спирт этиловый	10

Приборы: колба с мешалкой и обратным холодильником;
шаровая мельница.

В колбу с обратным холодильником заливают 69,6 *г* смеси растворителей и при работающей мешалке вводят 11,4 *г* смолы БМК-5 и 3,8 *г* меламино-формальдегидной смолы. Перемешивают до полного растворения при температуре 55—60°. Затем в шаровую мельницу согласно рецептуре вносят основу и пигмент. Перетирание продолжается 48—72 час. до получения степени перетира 20 μ. Эмаль разбавляют растворителями в соответствии с рецептурой и фильтруют через марлю.

Эмаль предназначается для покрытия поверхностей из алюминиевых сплавов и фенольных пластмасс.

Показатели готового продукта

Цвет	белый.
Степень перетира	не более 20μ.
Вязкость по ВЗ-4 при 18—23°	20—24 сек.
Сухой остаток	не менее 20%.
Время высыхания при 100—110°	1 час.
Твердость (по маятниковому прибору)	0,45.

В. ГРУНТЫ, ШПАТЛЕВКИ

Работа № 1

Получение грунта для окраски резиновых изделий

Исходное сырье

Смола БМК-5	10,4
Меламино-формальдегидная смола (50%-ный раствор) (см. раб. № 33)	3,24
Двуокись титана	14,6
Бутилацетат	35,86
Бутанол	14,4
Толуол	14,4
Спирт	7,1
	100%

Приборы: колба с обратным холодильником и мешалкой;
термометр;
шаровая мельница;
водяная баня.

В колбу с обратным холодильником, снабженную мешалкой и обогревом, вносят 35,84 *г* бутилацетата, 14,4 *г* бутанола, 14,4 *г* толуола и 7,1 *г* спирта. Затем постепенно вносят 10,4 *г* смолы БМК-5 и поднимают температуру до 60°. Перемешивают массу до полного растворения смолы.

В шаровую мельницу вводят 82,16 *г* раствора смолы БМК-5 и 14,6 *г* двуокиси титана, смесь растирают до получения степени перетира не ниже 15μ. Затем добавляют 3,24 *г* меламино-формальдегидной смолы и перемешивают в течение часа.

Грунт фильтруют.

Показатели готового продукта

Цвет	белый.
Вязкость по ВЗ-4	не более 30 сек.
Рабочая вязкость	12 сек.
(До рабочей вязкости грунт разводится смесью растворителей:	
бутилацетат	50
бутанол	20
толуол	20
спирт	10
	100%)
Время высыхания при 110°	не более 15 мин.
Твердость пленки	не менее 0,4.
Эластичность	3 *мм.*
Прочность на удар	не менее 40 *кг/см*

Работа № 2

Получение поливинилбутирального грунта

Исходное сырье

Поливинилбутираль лаковый средневязкий (7—10 *сп*)	9,0
Крон цинковый	12,3
Сажа газовая	0,2
Тальк	1,7
Этиловый спирт ректификат	—
Изопропиловый спирт абсолютированный (99%-ный)	57,6
Бутанол технический	19,2
	100%

Приборы: шаровая мельница.

Все компоненты согласно рецептуре вносят в шаровую мельницу. Для перетирания следует применять только фарфоровые мельницы с фарфоровыми шарами или галькой. Использование металлических мельниц и шаров для перетирания грунта не допускается.

Перетирание ведут в течение 72 час. до достижения необходимой степени дисперсности.

Перед применением в грунт вводится кислый разбавитель в количестве 25% от веса грунта. Состав разбавителя: о-фосфорная кислота (85%-ная)— 18%; дистиллированная вода —16%; изопропиловый спирт (99%-ный) — 66%.

Грунт предназначается для покрытия стали и дюралюминия при помощи пульверизатора. Слой грунта перекрывается антикоррозионной эмалью № 27-Т.

Показатели готового продукта

Цвет покрытия	защитно-зеленый.
Вязкость по ВЗ-4 при 18—20°	60—80 сек.
Сухой остаток	не ниже 22%.
Время практического высыхания при 18—20°	30 мин.
Эластичность пленки грунта (по шкале НИИЛК) через трое суток	1 *мм*.

Работа №3

Получение эпоксидно-меламиновых грунтов

Исходное сырье

	Красный	Желтый
Эпоксидно-меламиновый лак (43,2%-ный)	66,5	69,8
Крон цинковый	7,2	15,2
Цинковые белила	7,2	7,5
Сурик железный	11,9	—
Тальк	7,2	—
Этилцеллозольв	—	7,5
	100 %	100 %

Рецептура эпоксидно-меламинового лака

Смола Э-41	36,0
Меламино-формальдегидная смола (50%-ная)	14,4
Этилцеллозольв	49,6
	100 %

Приборы: колба с мешалкой; шаровая мельница.

В колбу на 1000 *мл* согласно рецептуре вносят растворители, затем при работающей мешалке предварительно раздробленную на мелкие кусочки смолу Э-41* и меламино-формальдегидную смолу. Смолы перемешиваются до полного растворения. Полнота растворения смол проверяется по внешнему виду раствора и по пленке на стекле в проходящем свете. После полного растворения смол определяется вязкость основы.

Затем в шаровую мельницу помещают полученную основу и пигменты. Пигментную суспензию перетирают не менее 72 час., после чего берется проба для проверки степени перетира (25 μ). В случае получения удовлетворительных результатов проверяют вязкость и ставят грунт на тип.

* Эпоксидная смола среднемолекулярного веса (см. раб. № 23, гл. III).

Для постановки грунта на тип по вязкости грунт разбавляют этилцеллозольвом. После добавления растворителя грунт перемешивается не менее 20 мин.

Грунт фильтруется через слой ваты и два слоя марли.

Работа №4

Получение эпоксидной шпатлевки

Исходное сырье

Эпоксидная смола Э-40*, дибутилфталат, красный железоокисный пигмент, тальк, этилцеллозольв.

Рецептура шпатлевки

Эпоксидная смола Э-40 (100%-ная)	44,5
Дибутилфталат	7,95
Красный железоокисный пигмент	3,45
Тальк	34,10
Этилцеллозольв	10,00
	100 %

Приборы: колба с мешалкой;
фарфоровый стакан;
лабораторный смеситель;
лабораторная краскотерочная машина.

В колбу согласно рецептуре заливают этилцеллозольв, дибутилфталат, вводят предварительно нагретую до 60—70° эпоксидную смолу и перемешивают до получения однородного раствора.

Раствор смолы фильтруется через два слоя марли.

Для приготовления замеса пигментов с раствором эпоксидной смолы Э-40 в смеситель согласно рецептуре вносят раствор эпоксидной смолы и затем небольшими порциями при перемешивании добавляют красный железоокисный пигмент и тальк. Смесь перемешивается до полного смачивания пигментов связующим.

Пигментная паста пропускается через краскотерочную машину не менее трех раз.

Шпатлевка применяется для выравнивания металлических поверхностей.

Показатели готового продукта

Время высыхания при 70°	4 час. (с предварительной сушкой на воздухе 2—3 час.).
Максимально допустимое время хранения шпатлевки (после введения отвердителя при 18—20°)	не менее 1,5 час.
Сухой остаток	85%.
Эластичность (по Эриксену)	9 *мм*.
Прочность на удар	50 *кг/см*.

* Эпоксидная низкомолекулярная смола (см. раб. № 22, гл. III).

Работа № 5

Получение полиуретановой грунт-эмали

Исходное сырье

Крон цинковый	8,15
Тальк	8,15
Железный сурик	18,2
Полиэфир (50%-ный раствор в циклогексаноне) (см. раб. № 13, разд. А)	65,5
	100 %

Продукт 102-Т (толуилендиизоцианат)*.

Приборы: шаровая мельница;
фарфоровый стакан.

В шаровую мельницу вносят сухие пигменты и раствор полиэфира и перетирают не менее 48 час. до получения удовлетворительной степени перетира (15μ). Готовый грунт фильтруют через несколько слоев марли с ватой.

Перед употреблением в состав грунта вводится продукт 102-Т. Срок годности грунта после введения продукта 102-Т—5 час., так как ввиду высокой реакционной способности продукта 102-Т наступает быстрое желатинирование.

Грунт предназначается для двухслойного покрытия стальных поверхностей. Первый слой очень тонкий, второй слой грунта наносится через 20 мин. после нанесения первого.

Показатели готового продукта

Цвет	коричневый.
Рабочая вязкость по ВЗ-4 (при нанесении пульверизатором)	18—20 сек.
Время полного высыхания при 18—20°	1 час.
Твердость (по маятниковому прибору)	не менее 0,4.
Эластичность	не менее 1 *мм*.
Водостойкость. Грунт после выдерживания в воде в течение 10 суток остается без изменения.	
Дисперсность	15μ.

Работа № 6

Получение грунт-шпатлевки на основе низкомолекулярной эпоксидной смолы (красного цвета)

Исходное сырье

Эпоксидная смола низкомолекулярная	44,5
Дибутилфталат	7,95
Тальк	34,1
Красный железоокисный пигмент	3,45
Этилцеллозольв	10,0
	100 %

Гексаметилендиамин (50%-ный спиртовой раствор)**.

* Вводится в количестве 16 *г* на 100 *г* грунта перед употреблением.
** Вводится в количестве 8,5 *г* на 100 *г* эмали непосредственно перед употреблением.

Приборы: колба с мешалкой;
водяная баня;
фарфоровый стакан;
лабораторная краскотерка;
электроплитка.

В колбу отвешивают 10 *г* этилцеллозольва, 7,95 *г* дибутилфталата, 44,5 *г* эпоксидной смолы Э-40, предварительно подогретой до 60—70°, и смесь перемешивают непрерывно работающей мешалкой до получения однородного раствора. Растворение ведут при температуре 60—70°.

Замес пигментов с раствором эпоксидной смолы приготовляют в фарфоровом стакане.

Сухие пигменты перемешивают до полного смачивания их связующим и получения однородной массы замеса. Пигментную пасту перетирают на лабораторной краскотерочной машине и пропускают через нее не менее трех раз.

Отвердевание шпатлевки достигается введением в нее непосредственно перед употреблением 50%-ного раствора отвердителя — гексаметилендиамина в количестве 8,5 *г* на 100 *г* шпатлевки с последующим тщательным перемешиванием.

Шпатлевка применяется для выравнивания металлических поверхностей и наносится на поверхность изделия при помощи шпателя, кисти или пульверизатора*.

Время практического высыхания шпатлевки с отвердителем при нанесении на поверхность слоем толщиной 0,5 *мм* при 60—70°—5—7 час., при 18—23°—24 час.

Работа № 7

Получение цветных сухих вальцованных паст (СВП)

Исходное сырье

	Черная	Белая	Желтая	Синяя
Коллоксилин	56,0	26,5	26,5	44,5
Дибутилфталат	24,5	13,0	13,0	18,0
Масло касторовое	—	—	—	7,0
Олеат меди	0,5	0,5	0,5	0,5
Парафенилендиамин	1,0	—	—	—
Цинковые белила	—	60,0	—	—
Крон свинцовый желтый	—	—	60,0	—
Милори	—	—	—	30,0
Сажа	18,0	—	—	—
	100 %	100 %	100 %	100 %

Приборы: смеситель с мешалкой (400—500 *об/мин*);
корзинчатая центрифуга и шнек-пресс;
фрикционные вальцы;
дробильный аппарат.

В смеситель, снабженный мешалкой, заливают 8—10-кратное количество водопроводной воды по отношению к весу сухого коллоксилина и при работающей мешалке вносят обезвоженный коллоксилин.

* При нанесении кистью или пульверизатором шпатлевка после добавления отвердителя разбавляется этилцеллозольвом до вязкости 24—26 сек. по ВЗ-4.

Размешивание продолжается 10 мин. Не останавливая мешалки, вводят эмульсию олеата меди и эмульсию дибутилфталата в горячей воде при температуре 55—60°. Затем снова размешивают смесь в течение 10 мин. Полученную массу отделяют от воды на корзинчатой центрифуге. В отжатой массе должно быть не более 25% влаги. Отжатую массу измельчают на шнек-прессе. В полученных таблетках содержание влаги должно быть 10—15%.

Таблетки вальцуются на горизонтальных вальцах с фрикцией 10 : 11 при температуре 65—75°. Толщина листа должна быть не более 2 *мм*. Вальцевание проводится в течение 12 мин.

Снятый лист изолируют полотном и подают на файн-вальцы для раскатки до толщины 0,4—0,6 *мм* и затем измельчают на специальном дробильном аппарате.

Содержание влаги в готовой СВП не более 1,5%.

Сухие вальцованные пасты применяются в производстве эмалей для легковых автомашин.

Методические указания

В главе IV дается методика проведения лабораторных работ (42 работы) по важнейшим типам современной лакокрасочной продукции. Работы составлены с учетом использования типового лабораторного оборудования или же опытных полузаводских установок.

В качестве обязательных работ студент выполняет лабораторные задания по изготовлению: а) лаков, б) водоэмульсионных красок, в) эмалей, г) грунтов и шпатлевок в количестве не менее одной-двух работ по каждому виду лакокрасочных материалов.

Задания выбираются с учетом практического опыта и характера производства на месте основной работы студента.

Полученные продукты испытываются по показателям, которые приводятся в конце каждой работы.

Основное внимание студентов при выполнении лабораторных работ этого раздела должно быть обращено на следующие моменты:

1. Принципы построения рецептуры связующей основы, наполнителей, растворителей, разбавителей и пластификаторов. Студент должен самостоятельно выполнять расчет вносимых компонентов сырья, исходя из рецептуры, выраженной в весовых частях или в процентах, и обосновать целесообразность рецептуры в зависимости от условий эксплуатации готового продукта.

2. Проследить взаимосвязь рецептуры по отдельным компонентам со свойствами готового продукта.

3. Обосновать оптимальную схему технологического процесса, режим работы отдельных аппаратов и определить пофазный контроль производства.

4. Составить материальный баланс и рассчитать выход основного продукта.

ЛИТЕРАТУРА

Дринберг А. Я. Технология пленкообразующих веществ. Госхимиздат, 1955.

Шампатье Г. Химия лаков, красок и пигментов, т. I. Госхимиздат, 1960.

Лакокрасочные материалы. Справочник. Госхимиздат, 1961.

ОГЛАВЛЕНИЕ